ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 FÉVRIER 1947.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

IMMUNOLOGIE. — *Les solutions de streptomycine. Leur stabilité. Action du formol* Note ([1]) de MM. **Gaston Ramon, Rémy Richou** et **Jean Ramon.**

Nous avons montré dans des Notes précédentes que le formol (associé ou non à un chauffage modéré, 55° par exemple), préconisé et utilisé par l'un de nous dès 1915 comme antiseptique dans les sérums thérapeutiques ([2]), pouvait être employé également pour la conservation de la stérilité bactériologique et pour la stabilisation de diverses substances antibiotiques telles que les filtrats de culture de *Penicillium notatum*, les solutions de pénicilline ([3]), etc.

Dans des essais nouveaux, nous avons étudié à la fois la stabilité des solutions de streptomycine et l'influence du formol sur leurs propriétés antibiotiques. Voici, par exemple, la relation de l'un de nos essais.

Une solution est préparée renfermant 1 centigramme de streptomycine purifiée ([4]), par centimètre cube d'eau physiologique. Une portion de cette solution est additionnée de 0,03 de formol (solution commerciale d'aldéhyde formique) pour 100^{cm^3}. On répartit ensuite ces différentes portions dans des flacons de 20^{cm^3} (bouchés au caoutchouc) à raison de 5^{cm^3} par flacon.

Des flacons de chaque sorte de solution sont placés les uns à la chambre froide (+2, +4°), les autres à la température du laboratoire (+13, +18°).

Au bout de six semaines, l'évaluation des propriétés antibiotiques des solutions de streptomycine qui avait été effectuée au début de l'expérience est renouvelée, dans les deux cas selon le procédé usuel suivant, en utilisant comme germe d'épreuve une souche d'*Escherichia coli* ([5]) : dans des tubes à

([1]) Séance du 10 février 1947.

([2]) Voir, pour la bibliographie, G. Ramon, *Bull. Acad. de Méd.*, 130, 1946, p. 525.

([3]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 772; 223, 1946, p. 368.

([4]) Streptomycine Merck mise obligeamment à notre disposition par notre collègue M. Levaditi.

([5]) Souche Levaditi.

essais de petit calibre renfermant 4^{cm^3} de bouillon nutritif (obtenu par digestion papaïnique de viande) on ajoute des quantités progressivement décroissantes : 1^{cm^3}, 1/2, 1/4, 1/10, 1/20, 1/40, 1/100 de centimètre cube, d'une dilution au 1/100, des solutions de streptomycine. Après avoir agité les tubes pour bien mélanger, on laisse tomber dans chacun d'entre eux, deux gouttes d'une culture de 24 heures d'*Escherichia coli* et on les abandonne à l'étuve. Les conditions et les résultats des expériences sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Quantités de solution de streptomycine diluée au 1/100 dans 4^{cm^3} de bouillon.									
	1^{cm^3}.	1/2.	1/4.	1/10.	1/20.	1/40.	1/100.	0.		
Solution originelle	—	—	—	—	+	+	+	+	Végétation après	24 h.
(dosage initial).	—	—	—	—	+	+	+	+	»	48
Solution	—	—	—	—	+	+	+	+	»	24 h.
après 6 semaines au frigidaire.	—	—	—	—	+	+	+	+	»	48
Solution	—	—	—	—	+	+	+	+	»	24 h.
après 6 semaines au laboratoire.	—	—	—	—	+	+	+	+	»	48
Solution formolée	—	—	—	—	+	+	+	+	»	24 h.
après 6 semaines au frigidaire.	—	—	—	—	+	+	+	+	»	48
Solution formolée	—	—	—	—	+	+	+	+	»	24 h.
après 6 semaines au laboratoire.	—	—	—	—	+	+	+	+	»	48

Il ressort de cet essai, et d'autres du même genre, que la streptomycine en solution dans l'eau physiologique apparaît d'une stabilité relativement grande dans ses propriétés antibiotiques, puisque celles-ci demeurent apparemment intactes, même après un séjour de six semaines (limite pour le moment de nos observations) de la solution à la température du laboratoire (13 à 18°). Les solutions de streptomycine semblent nettement plus stables que les solutions de pénicilline placées dans des conditions analogues ([6]). Le formol, ajouté à la solution de streptomycine dans la proportion de 0,03 à 0,05 %, ne provoque pas d'altération sensible des propriétés antibiotiques ([7]), ce qui permet d'envisager la possibilité de l'emploi de cet antiseptique pour la conservation de la pureté bactériologique des solutions de streptomycine et pour accroître, dans une certaine mesure, leur stabilité ([8]).

([6]) *Revue d'Immunologie*, **10**, 1946, p. 125.

([7]) Nous rappellerons que dans une Note antérieure nous avons fait connaître que le formol ne trouble pas non plus, dans une mesure appréciable, les propriétés antidotiques des filtrats de culture d'*Actinomyces griseus*, culture d'où est retirée la streptomycine (G. Ramon, C. Levaditi, R. Richou, et Mlle Jeanine Henry, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 82).

([8]) Faute de quantités suffisantes de streptomycine, nous n'avons pu étudier jusqu'ici l'action simultanée du formol et de la chaleur (chauffage à 55° par exemple) sur les propriétés antibiotiques de cette substance, mais nous avons tout lieu de penser qu'il en est de même dans ce cas que dans le cas des solutions de pénicilline, à savoir que le formol et la chaleur modérée agissent de façon synergique pour assurer à la fois leur stérilité et leur stabilité.

Ces faits et les conséquences qu'on en peut tirer sont de nature à faciliter l'usage des solutions de streptomycine dans la thérapeutique de certaines maladies infectieuses.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section des Académiciens libres, en remplacement de M. *Louis Martin*, décédé.

Les scrutins donnent les résultats suivants :

	Nombre de suffrages	
	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants	61	59
MM. Jacques Tréfouël	22	34
Henri Piéron	24	23
Paul Lévy	14	2
Jean-Jacques Trillat	1	-

M. **Jacques Tréfouël** ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre astronome vacante au Bureau des Longitudes, par le décès de M. le Général *Perrier*, pour la première ligne, M. **Élie Cartan** obtient 29 suffrages, contre 21 à M. **Jean Chazy**.

Pour la seconde ligne, M. **Jean Chazy** obtient 32 suffrages, contre 1 à M. **Jules Baillaud**. Il y a deux bulletins blancs et quatre bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne................ M. **Élie Cartan**.
En seconde ligne................ M. **Jean Chazy**.

CORRESPONDANCE.

Le Directeur de la Section de reconstitution de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture, signale que l'**American Chemical Society** offre de financer un certain nombre de bourses en faveur de chimistes français désireux d'entreprendre des études avancées aux États-Unis.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° International Council of scientific Unions. *The fourth general Assembly of the international Council of scientific Unions held at London, July 22 nd to*

24 *th* 1946. *Reports of Proceedings* edited by F. J. M. STRATTON, general Secretary.

2° JOHN W. OLMSTED. *The scientific expedition of Jean Richer to Cayenne* (1672-1673).

ALGÈBRE. — *L'anneau de Boole à seize éléments et le calcul des propositions.* Note [1] de M. VICTOR LALAN, présentée par M. Élie Cartan.

Les propriétés des anneaux de Boole se transposent immédiatement dans les algèbres de Boole, une fois établie entre les opérations de l'anneau et celles de l'algèbre une correspondance appropriée, suivant un des procédés que j'ai signalés récemment [2]. C'est principalement l'anneau de Boole construit sur deux éléments indépendants, et contenant l'élément unité, qu'il est intéressant de considérer en vue des applications à la Logistique.

Un tel anneau est nécessairement formé de 16 éléments; en effet, toute fonction rationnelle entière à deux variables p, q est réductible à la forme $\alpha pq+\beta p+\gamma q+\delta$, en raison de l'idempotence, qui fait disparaître les puissances supérieures à la première, et, d'autre part, les coefficients α, β, γ, δ ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1, du fait que $p+p=0$. Il y a donc seulement $2^4=16$ polynomes distincts à deux variables, y compris les constantes 0 et 1.

Si l'on étudie cet anneau du point de vue de la divisibilité, l'examen de la table de multiplication montre que 4 des éléments sont *premiers*, à savoir :

$$a_1=pq+1,\qquad a_2=pq+p+1,\qquad a_3=pq+q+1,\qquad a_4=pq+p+q.$$

L'idéal I_1, formé des multiples de a_1, renferme 8 éléments,

$$0,\ p+1,\ q+1,\ p+q,\ pq+p+q+1,\ pq+q,\ pq+p,\ pq+1.$$

Les idéaux I_1, I_2, I_3, engendrés par a_2, a_3, a_4, se déduisent de I_1 en changeant soit q en $q+1$, soit p en $p+1$, soit les deux simultanément. L'idéal $I_{12}=I_1\cap I_2$, formé des multiples de $a_1a_2=p+1$, contient 4 éléments : $0, p+1, pq+p+q+1, pq+q$. Il y a 6 idéaux à 2 indices, I_{ij}, et 4 à 3 indices, $I_{ijk}=I_i\cap I_j\cap I_k$. De cette étude résulte la décomposition en facteurs premiers des 16 éléments de l'anneau,

$$
\text{(I)}\quad\left\{
\begin{array}{rr}
1=1, & 0=a_1a_2a_3a_4;\\
pq+1=a_1, & pq=a_2a_3a_4;\\
pq+p+1=a_2, & pq+p=a_1a_3a_4;\\
pq+q+1=a_3, & pq+q=a_1a_2a_4;\\
pq+p+q=a_4, & pq+p+q+1=a_1a_2a_3;\\
p+1=a_1a_2, & p=a_3a_4;\\
q+1=a_1a_3, & q=a_2a_4;\\
p+q=a_1a_4, & p+q+1=a_2a_3.
\end{array}
\right.
$$

(Sur une même ligne se trouvent placés les éléments complémentaires.)

---

[1] Séance du 10 février 1947.

[2] *Comptes rendus*, 223, 1946, pp. 1086-1087.

Une seconde décomposition, additive celle-là, s'obtient à partir des 4 éléments

$$a'_1 = pq, \qquad a'_2 = pq + p, \qquad a'_3 = pq + q, \qquad a'_4 = pq + p + q + 1,$$

respectivement complémentaires des éléments premiers de même indice. Ils constituent ce que M. H. Stone (³) appelle une *base atomique* pour l'anneau. La décomposition additive se déduit du tableau (I) en y remplaçant a_i par $a'_i + 1$, et en tenant compte, dans la multiplication, que les éléments atomiques sont deux à deux orthogonaux ($a'_i a'_j = 0$) :

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{array}{rlrl} 0 &= 0, & 1 &= a'_1 + a'_2 + a'_3 + a'_4; \\ pq &= a'_1, & pq + 1 &= a'_2 + a'_3 + a'_4; \\ pq + q &= a'_2, & pq + p + 1 &= a'_1 + a'_3 + a'_4; \\ pq + q &= a'_3, & pq + q + 1 &= a'_1 + a'_2 + a'_4; \\ pq + p + q + 1 &= a'_4, & pq + p + q &= a'_1 + a'_2 + a'_3; \\ p &= a'_1 + a'_2, & p + 1 &= a'_3 + a'_4; \\ q &= a'_1 + a'_3, & q + 1 &= a'_2 + a'_4; \\ p + q + 1 &= a'_1 + a'_4, & p + q &= a'_2 + a'_3. \end{array} \right.$$

Pour transposer ces résultats dans la Logistique, il suffit d'y introduire une des deux structures indiquées dans la Note mentionnée ci-dessus. Appelons, par exemple, addition la disjonction exclusive, en conservant comme multiplication la multiplication logique; les éléments premiers deviennent

$$a_1 = p' \vee q', \qquad a_2 = p' \vee q, \qquad a_3 = p \vee q', \qquad a_4 = p \vee q,$$

que nous écrirons de préférence sous forme d'implications :

$$a_1 = p \supset q', \qquad a_2 = p \supset q, \qquad a_3 = q \supset p, \qquad a_4 = p' \supset q.$$

Le tableau (I) montre qu'il y a 6 fonctions logiques élémentaires décomposables chacune en un produit de deux implications premières :

$$p \equiv (q \supset p).(p' \supset q), \qquad q \equiv (p \supset q).(p' \supset q), \qquad (p \equiv q) \equiv (p \supset q).(q \supset p);$$
$$p' \equiv (p \supset q').(p \supset q), \qquad q' \equiv (p \supset q').(q \supset p), \qquad (p \equiv q') \equiv (p \supset q').(p' \supset q),$$

et quatre fonctions décomposables chacune en trois implications premières :

$$p.q \equiv (p \supset q).(q \supset p).(p' \supset q), \qquad p.q' \equiv (p \supset q').(q \supset p).(p' \supset q)$$
$$p'.q \equiv (p \supset q').(p \supset q).(p' \supset q), \qquad p'.q' \equiv (p \supset q').(p \supset q).(q \supset p).$$

La décomposition bien connue de l'équivalence logique en un produit de deux implications n'apparaît donc que comme un cas particulier d'un fait général.

D'autre part, les éléments atomiques deviennent les produits logiques

$$a'_1 = p.q, \qquad a'_2 = p.q', \qquad a'_3 = p'.q, \qquad a'_4 = p'.q'.$$

(³) *Trans. Amer. Math. Soc.*, **40**, 1936, pp. 37-111.

En vertu des relations $a'_i . a'_j = 0$, l'addition logique se confond ici avec la disjonction exclusive, si bien que, dans le tableau (II), on peut remplacer à droite + par $\vee$. Cette décomposition additive n'offre pas le même intérêt que la première; elle n'exprime d'ailleurs que ce que donnerait la lecture de la Table de valeurs.

ALGÈBRE. — *Théorie non abélienne des corps de classes pour les extensions finies et séparables des corps valués complets : approximation des corps de caractéristique $p \neq 0$ par ceux de caractéristique* 0; *modifications de la théorie.* Note [1] de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Élie Cartan.

Je conserve les notations de mes Notes précédentes [2]. On a le

Théorème. — *Tout corps valué complet de caractéristique $p \neq 0$ peut être approché par une suite de corps valués complets de caractéristique* 0.

Démonstration dans le cas localement compact : k, étant localement compact de caractéristique $p \neq 0$, est le corps des séries méromorphes d'une variable x sur un champ de Galois r, valué de manière que $|\alpha_s x^s + \alpha_{s+1} x^{s+1} + \ldots| = a^s$, où $a = |x|$ est un nombre réel fixe < 1 ($\alpha_s \neq 0$, α_{s+1}, $\ldots \in r$). Soit k'_m l'extension non ramifiée du corps p-adique rationnel de corps de restes r, valuée de manière que $|p| = a^m$, et $k_m = k'_m(x_m)$, où $x_m^m = p$. Soient $\Pi^{(m)}$, Π_m les diviseurs multiplicatifs des k, k_m de norme a^m. Deux unités de k (qui sont des séries de Taylor en x) sont congrues (mod $\Pi^{(m)}$) si, et seulement s'ils le sont (mod$^+ x^m$), et chaque classe c (mod $\Pi^{(m)}$) d'unités de k possède un et un seul élément $f_c(x)$, qui soit un polynome en x dans r de degré $< m$ et tel que $f_c(0) \neq 0$, et tout polynome de cette forme appartient à quelque classe. De même, toute unité α_m de k_m se met sous la forme d'un polynome $f(x_m)$ en x_m dans le domaine d'intégrité i'_m de k'_m de degré $< m$ et tel que $f(0) \not\equiv 0$ (mod p), et deux unités sont congrues (mod Π_m) si, et seulement si les polynomes correspondants le sont (mod$^+$ p). Dès lors, les classes (mod Π_m) d'unités de k_m peuvent s'identifier avec les polynomes en x_m dans r de degré $< m$, et $f_c(x_m) \to c$ est une application biunivoque des classes (mod Π_m) d'unités de k_m sur celles (mod $\Pi^{(m)}$) d'unités de k. L'addition et la multiplication d'unités de k (mod $\Pi^{(m)}$) étant celle des séries de Taylor en x dans r (mod$^+$ x^m), et celles d'unités de k_m (mod Π_m) étant celles de polynomes dans i'_m (mod$^+$ p, x_m^m), l'application $f_c(x_m) \to c$, $X_m \to X$, où X, X_m sont les classes suivant $\Pi^{(m)}$, Π_m des x, x_m, peut se prolonger en un isomorphisme résiduel ζ_m de k_m sur k de norme a^m. Comme $a^m \to 0^+$, on a $k = \lim k_m$.

Le cas général se démontre à partir du cas localement compact par induction transfinie, en montrant qu'un isomorphisme résiduel de tout corps valué complet k se prolonge en celui du complété K de toute son extension simple.

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 626-628, 934-986, 1370-1372; **223**, 1947, pp. 173-175.

Ce théorème permet de déduire la théorie des corps de classes pour les extensions abéliennes séparables des corps localement compacts de caractéristique $p \neq 0$ à partir de la théorie locale ordinaire des corps de classes : en effet, si k est un corps localement compact de caractéristique $p \neq 0$, et si $k_1, k_2, \ldots, k_m, \ldots$ en est une suite approximante de corps $\mathfrak{p}$-adiques, pour toute extension séparable K de k, il existe une suite approximante $K_1, K_2, \ldots, K_m, \ldots$ d'extensions des $k_1, k_2, \ldots, k_m, \ldots$, satisfaisant au théorème de la dernière de mes Notes ([2]). Donc, K/k est abélienne si, et seulement si K_m/k_m l'est as. K_m/k_m l'est si, et seulement si son groupe de Takagi H_m est d'indice $n_m = (K_m : k_m)$ dans le groupe multiplicatif k^*_m de k_m, et, sinon, $(k^*_u : H_m) < n_m$. Or, le groupe de Takagi H de K/k est $\lim H_m$, $k^* = \lim k^*_m$, et, as., $n_m = n = (K : k)$, d'où, as., $(k^* : H) = (k^*_m : H_m) \leq n$, et K/k est abélienne si, et seulement si $(k^* : H) = n$. Les lois d'unicité, d'ordination et d'isomorphisme résultent de $H = \lim H_m$. H a, as., les mêmes valeurs et indices critiques que H_m, et $g_{K_m/k_m} \simeq g_{K/k}$ de manière que les éléments correspondants aient les mêmes nombres caractéristiques ([3]) et induisent les mêmes isomorphismes du corps de restes, d'où la validité de la Führer-Diskriminantenformel de M. Hasse et la possibilité de définir son symbole dans K/k à partir de celui de K_m/k_m. Les lois d'existence et de translation se démontrent aussi sans difficulté.

La théorie qui fait objet de mes Notes ([2]) admet plusieurs modifications intéressantes : d'abord, on peut en chercher une forme, où les *entiers* ou les polynomes à coefficients *entiers* de k ne jouent pas de rôle particulier. Si E est un espace ultramétrique, où $d(a, b)$ est la distance des $a, b \in E$, et si e_0 en est un élément fixe, E est aussi un espace ultramétrique par rapport à la distance $d^*(a, b) = d(a, b) : \mathrm{Max}[d(a, e_0), d(b, e_0)]$. Si dans un corps valué K on prend $e_0 = 0$, les diviseurs de K, organisé par la distance $d^*(a, b)$, sont évidemment ses diviseurs multiplicatifs, et les analogues des nombres caractéristiques ([2]) $v_\alpha(\sigma) = \omega(\sigma\alpha - \alpha) = -\mathrm{Log}\, d(\alpha, \sigma\alpha)$ $(\alpha \in K,\ \sigma \in g_{K/k})$ sont les *nombres de ramification* $w_\alpha(\sigma) = -\mathrm{Log}\, d^*(\alpha, \sigma\alpha) = v_\alpha(\sigma) - \omega(\alpha)$. Ainsi, la nouvelle distance donne à peu près la même théorie de la ramification extrinsèque ([3]) que l'ancienne et, en plus, si $\beta : \alpha \in k$, on a $(\sigma\beta - \beta) : (\sigma\alpha - \alpha) = \beta : \alpha$, d'où $w_\beta(\sigma) = w_\alpha(\sigma)$. Mais la théorie intrinsèque de la ramification ([3]) est, en général, très différente pour les deux distances. On obtient, pour la distance $d^*(a, b)$, une théorie non abélienne des corps de classes, analogue à l'exposée, en posant, dans $\mathcal{E}_k$, $e_0 = f_{0/k}(x) = x$, et en organisant, ainsi, $\mathcal{E}_k$ par la distance $d^*_a(f, g) = |R(f, g)^{a:nu}| : \mathrm{Max}(|f(0)^{a:n}|, |g(0)^{a:u}|)$. On peut définir le conducteur et étudier les phénomènes critiques et anti-critiques à l'aide de $d^*_a(f, g)$, en prenant $\mathcal{E}_{K/k}$ au lieu $E_{K/k}$. Mais, $\mathfrak{f}^*_{K/k}$ étant le conducteur de K/k dans la nouvelle théorie, la condition de $|\mathfrak{f}^*_{K/k}| = 1$ n'est pas la non-ramification de K/k $(K = K_{T/k})$, mais sa non-surramification $(K = K_{V/k})$ ([3]).

([3]) Voir KRASNER, *Comptes rendus*, 220, 1945, pp. 28-30 et 761-763.

D'autre part, on peut modifier la théorie en caractérisant K/k par l'ensemble $M_{K/k}$ des matrices irréductibles de k dont la décomposition dans un corps K' ne peut comprendre une composante de degré 1 que si K'/k est isomorphe à une surextension de K/k. M_k^* étant l'ensemble des matrices irréductibles de k, et Φ la relation d'équivalence (absolue) de matrices, soient m le degré d'une matrice μ, $\|\mu\|$ son déterminant, 1_m la matrice unité de degré m; $S=\{\mu \to \|1_m x-\mu\|\}$ applique M_k sur $\mathcal{E}_k$ de manière que les images réciproques des éléments de $\mathcal{E}_k$ soient les éléments de M_k/Φ, et l'on a $SM_{K/k}=\mathcal{E}^0_{K/k}$. μ, ν étant des matrices de M_k de degrés m, n, on a $R(\|1_m x-\mu\|, \|1_n x-\nu\|)=\|(1_n\times\mu)-(\nu\times 1_m)\|$, où $\mu\times\nu$ est le produit kroneckérien des matrices μ, ν; ainsi, la théorie exposée et sa modification peuvent être formulées à l'aide de l'espace M_k, organisé par les pseudo-distances $\Delta_a(\mu, \nu)=d_a(S\mu, S\nu)=|\|(1_n\times\mu)-(\nu\times 1_m)\||$ et $\Delta_a^\star(\mu, \nu)=d_a^\star(S\mu, S\nu)=\Delta_a(\mu, \nu):\operatorname{Max}(|\|\mu\||, |\|\nu\||)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la réciproque du théorème d'Abel sur les séries entières.* Note de M. **Hubert Delange**, présentée par M. Paul Montel.

Soit la série de Dirichlet $\sum_1^{+\infty} a_k e^{-\lambda_k z}$, où $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k, \ldots$ sont des nombres réels positifs croissants, λ_k tendant vers $+\infty$ avec k, et les a, des coefficients complexes.

En supposant que pour k infini λ_{k+1}/λ_k tend vers 1, Littlewood a montré que le fait que la série converge pour $\mathcal{R}[z]>0$ et que sa somme $f(z)$ tende vers une limite finie S *quand z tend vers zéro par valeurs réelles positives* entraîne la convergence de $\sum_1^{+\infty} a_n$ avec comme somme S moyennant l'hypothèse que, pour $k\geqq 2$,

$$|a_k|\leqq\frac{\lambda_k-\lambda_{k-1}}{\lambda_k}M, \tag{1}$$

M désignant un nombre fixe.

Hardy et Littlewood ont montré ensuite que, si a_k est supposé réel, la condition (1) peut être remplacée par

$$a_k\geqq-\frac{\lambda_k-\lambda_{k-1}}{\lambda_k}M. \tag{2}$$

Ces résultats peuvent d'ailleurs se déduire d'un énoncé général relatif à l'intégrale de Laplace, lui-même cas particulier d'un énoncé général de Karamata relatif à des intégrales de la forme $\int_0^{+\infty}\psi(x, t)\,ds(t)$.

D'autre part, Ananda-Rau a montré que l'hypothèse que λ_{k+1}/λ_k tend vers 1 peut être supprimée dans l'énoncé initial de Littlewood relatif à la condition (1), mais non dans celui de Hardy et Littlewood relatif à la condition (2).

Nous nous proposons ici de donner des énoncés nouveaux pour l'intégrale de Laplace et d'en déduire des généralisations des résultats cités.

1. Soit $s(t)$ une fonction complexe de la variable réelle t définie pour $t \geqq 0$, à variation bornée sur tout intervalle fini $[0, L]$, et nulle pour $t = 0$. Posons

$$w(\lambda) = \overline{\lim_{t \to +\infty}} \left\{ \sup_{t \leqq t' < \lambda t} |s(t') - s(t)| \right\}.$$

On a ou bien $w(\lambda) = +\infty$ pour tout λ supérieur à 1, ou bien $w(\lambda) < +\infty$ pour tout λ supérieur à 1. Dans ce dernier cas, l'intégrale $\int_0^{+\infty} e^{-zt}\, ds(t)$ est certainement convergente pour $\mathcal{R}[z] > 0$.

Théorème. — *Si l'on a $w(\lambda) < +\infty$, et si, la suite $z_n = r^n e^{i\theta_n}$ tendant vers zéro de manière que*

$$\lim_{n \to \infty} \frac{r_{n+1}}{r_n} = 1 \qquad \text{et} \qquad \overline{\lim_{n \to \infty}} |\theta_n| < \frac{\pi}{2},$$

$\int_0^{+\infty} e^{-z_n t}\, ds(t)$ tend vers une limite finie S, l'on a

$$(3) \qquad \overline{\lim_{t \to +\infty}} |s(t) - S| \leqq \lim_{\lambda \to 1} w(\lambda),$$

et plus généralement, pour toute suite t_n tendant vers $+\infty$,

$$(4) \qquad \overline{\lim_{n \to \infty}} |s(t_n) - S| \leqq \lim_{\lambda \to \infty} w[(t_n), \lambda],$$

avec

$$w[(t_n), \lambda] = \overline{\lim_{n \to \infty}} \left\{ \sup_{t_n \leqq t' < \lambda t_n} |s(t') - s(t_n)| \right\}.$$

On en déduit le corollaire suivant relatif à la série de Dirichlet considérée au début :

Si l'on a l'inégalité (1), *qui entraîne la convergence de la série pour $\mathcal{R}[z] > 0$, et si, la suite z_n satisfaisant aux conditions indiquées ci-dessus, $f(z_n)$ tend vers une limite finie S, la série $\sum_1^{+\infty} a_k$ est convergente et de somme* S.

[Il suffit d'observer que, si l'on pose $s(t) = \sum_{\lambda_k \leqq t} a_k$, l'on a $w(\lambda) \leqq M(1 + \log\lambda)$ et $w[(\lambda_n), \lambda] \leqq M \log\lambda$.]

2. Si la fonction $s(t)$ est supposée réelle, on peut établir un nouvel énoncé qui se déduit du précédent en remplaçant l'hypothèse $w(\lambda) < +\infty$ par $w_1(\lambda) < +\infty$, avec

$$-w_1(\lambda) = \underline{\lim_{t \to +\infty}} \left\{ \inf_{t \leqq t' < \lambda t} [s(t') - s(t)] \right\},$$

les hypothèses sur la suite z_n, par celle que z_n est réel et positif, $\lim_{n\to\infty} z_n = 0$, $\lim_{n\to\infty}(z_{n+1}/z_n) = 1$, le second membre de (3), par $\lim_{\lambda\to\infty} w_1(\lambda)$, et (4), par

$$(4') \qquad S - \lim_{\lambda\to 1} w_2[(t_n), \lambda] \leq \underline{\lim}_{n\to\infty} s(t_n) \leq \overline{\lim}_{n\to 1} s(t_n) \leq S + \lim_{\lambda\to 1} w_1[(t_n), \lambda],$$

avec

$$-w_1[(t_n), \lambda] = \underline{\lim}_{n\to\infty} \left\{ \operatorname*{Inf}_{t_n \leq t' < \lambda t_n} [s(t') - s(t_n)] \right\},$$

$$w_2[(t_n), \lambda] = \overline{\lim}_{n\to\infty} \left\{ \operatorname*{Sup}_{\frac{1}{\lambda} t_n < t' \leq t_n} [s(t') - s(t_n)] \right\}.$$

On voit ainsi que, dans l'énoncé de Hardy et Littlewood cité plus haut, il suffit en fait de supposer l'existence d'une limite de la somme de la série pour une suite de valeurs réelles positives de z_n tendant vers zéro et satisfaisant à

$$\lim_{n\to\infty} \frac{z_{n+1}}{z_n} = 1.$$

D'autre part, on peut supprimer l'hypothèse que λ_{k+1}/λ_k tend vers 1 pour k infini, en remplaçant la conclusion par

$$\overline{\lim}_{n\to\infty} \sum_1^n a_k = S, \qquad \underline{\lim}_{n\to\infty} \sum_1^n a_k \geq S - \frac{\alpha - 1}{\alpha} M \qquad \text{avec} \quad \alpha = \overline{\lim}_{k\to\infty} \frac{\lambda_{k+1}}{\lambda_k}.$$

On a d'ailleurs exactement

$$\underline{\lim}_{n\to\infty} \sum_1^n a_k = S + \underline{\lim}_{k\to\infty} a_k.$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés arithmétiques des coefficients des séries de Taylor.* Note de M. **Charles Pisot**, présentée par M. Paul Montel.

On connaît le résultat curieux de M. F. Carlson [1], prévu par M. G. Pólya [2], sur les séries $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ à coefficients a_n entiers rationnels, à savoir qu'une telle fonction, si elle est méromorphe dans le cercle $|z| < 1$ et si elle est prolongeable au delà de ce cercle, représente nécessairement une fraction rationnelle. Ce théorème a son origine dans un théorème de M. É. Borel [3] qui arrivait à la même conclusion en supposant la fonction $f(z)$ méromorphe dans

---

[1] *Math. Zeitschr.*, 9, 1921, pp. 1-13.
[2] *Math. Ann.*, 77, 1916, pp. 497-513.
[3] *Bull. Sci. Math.*, 18, 1894, pp. 22-25.

un cercle $|z| \leqq R$ avec $R > 1$. D'un autre côté, M. G. Szegö ([4]) a démontré que si les a_n ne prenaient qu'un nombre fini de valeurs distinctes (non nécessairement entières) et si $f(z)$ était prolongeable au delà du cercle $|z| < 1$, $f(z)$ était une fraction rationnelle.

Le but de cette Note est de montrer le théorème suivant, englobant (au stade du théorème de M. É. Borel) les théorèmes précédents à savoir :

Théorème. — *Soit* $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ *le développement autour de l'origine d'une fonction* $f(z)$ *méromorphe dans un cercle* $|z| \leqq R$ *avec* $R > 1$. *Si les coefficients* a_n *ont un nombre fini de valeurs* (mod 1), $f(z)$ *est une fraction rationnelle.*

On démontre d'abord un lemme : Soit φ_n une suite vérifiant une relation de récurrence à coefficients constants

$$\varphi_{n+r} + \beta_1 \varphi_{n+r-1} + \ldots + \beta_r \varphi_n = 0,$$

pour $n \geqq 0$. Posons $\varphi_n = u_n + \varepsilon_n$, u_n étant un entier rationnel et $|\varepsilon_n| < 1$. Il existe alors deux constantes $\lambda > 1$ et $\alpha > 1$ telles que $|u_n| < \lambda \alpha^n$ pour tout $n \geqq 0$. Désignons encore par β la somme $1 + |\beta_1| + \ldots + |\beta_r|$.

Lemme. — Si pour $n \geqq 0$, on a $|\varepsilon_n| \leqq 1/\psi$, avec $\psi \geqq 2e\beta r^2 \alpha^{3r}(1 + \log 2\lambda)$ (e base des log. nat.), la suite u_n vérifie elle-même une relation de récurrence $u_{n+s} + b_1 u_{n+s-1} + \ldots + b_s u_n = 0$ à coefficients b_σ entiers.

La démonstration de ce lemme s'appuie sur une méthode de A. Thue ([5]).

Supposons maintenant $\varphi_n = u_n + \gamma_k + \varepsilon_n$, u_n étant entier, γ_k prenant k valeurs irrationnelles et un nombre fini de valeurs rationnelles de dénominateur commun g, enfin supposons $\varepsilon_n = o(n^{-k-1})$. Soit b un entier supérieur à $8eg\beta r^2 \alpha^{3r} \log \alpha$ et soit n_0 un indice tel que pour $n \geqq n_0$ on ait à la fois

$$|\varepsilon_n| < (bn_0)^{-k-1} \qquad \text{et} \qquad \alpha^n > 4\lambda e g (bn)^k.$$

On peut alors trouver un entier $h \leqq g(bn_0)^k$ tel que pour $n \geqq n_0$ on ait $h\varphi_n = u'_n + \varepsilon'_n$ avec u'_n entier et $|\varepsilon'_n| \leqq 1/\psi'$, $\psi' \geqq 2e\beta r^2 \alpha^{3r}(1 + \log 2\lambda')$; le nombre $\lambda' = 2g\lambda(bn_0)^k \alpha^{n_0}$ est tel que $|u'_n| < \lambda' \alpha^{n-n_0}$ et $\lambda' > 1$, donc, d'après le lemme, u'_{n-n_0} vérifie une relation de récurrence.

Si alors $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ est méromorphe dans un cercle $|z| \leqq R$, $R > 1$, il existe une fraction rationnelle $\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n z^n$ telle que $\varphi_n = a_n + \varepsilon_n$ avec $|\varepsilon_n| < C\theta^n$, $\theta < 1$. Les considérations précédentes montrent qu'il existe un entier h tel que

$$h\varphi_n = h a_n + h\varepsilon_n = u'_n + \eta_k + h\varepsilon_n,$$

([4]) *Math. Ann.*, **87**, 1922, pp. 90-111.

([5]) *Norske Vid. Selsk. Skr.*, n° **20**, 1912-2; voir Ch. Pisot, *Comm. Math. Helv.*, **19**, 1946, pp. 153-160.

où u'_n est un entier vérifiant une relation de récurrence et η_k ne prend qu'un nombre fini de valeurs. On peut alors montrer que les η_k se reproduisent périodiquement. La série

$$\sum_{n=0}^{\infty}(u'_n+\eta_k)z^n = h\sum_{n=0}^{\infty}a_n z^n$$

représente donc une fraction rationnelle, ce qui démontre le théorème.

Application. — Soit $f(x)$ une fonction analytique développable en série de Dirichlet généralisée $f(x)=\sum_{\nu=0}^{\infty}P_\nu(x)e^{-\lambda_\nu x}$ uniformément convergente pour x réel ≥ 0, les $P_\nu(x)$ étant des polynomes et les λ_ν des nombres réels ou complexes à partie réelle bornée inférieurement et à partie imaginaire comprise dans un intervalle de largeur inférieur à 2π et tels qu'aucune valeur d'accumulation des λ_ν n'ait une partie réelle ≤ 0. La considération de la série $\sum_{n=0}^{\infty}f(n)z^n$ montre que si $f(n)$ prend (mod 1) un nombre fini de valeurs, la série de Dirichlet n'a qu'un nombre fini de termes et les $e^{-\lambda_\nu}$ correspondants sont des entiers algébriques.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une intégrale curviligne donnant le nombre des zéros et des pôles distincts d'une fonction méromorphe dans un contour fermé.* Note [1] de M. **Stefan Serghiesco**, transmise par M. Jules Drach.

1. Considérons l'intégrale

$$I=\frac{1}{2\pi}\int_C\frac{A\,dB-B\,dA}{A^2+B^2},$$

où A et B sont les invariants différentiels du réseau $f(x,y)+\lambda\varphi(x,y)=0$, donnés auparavant [2] dans l'étude des racines communes à plusieurs équations. Supposons ici que f et φ sont les parties réelles d'une fonction méromorphe, $F(z)=f+i\varphi$, et le contour C décrit dans le sens direct. Évaluons l'intégrale en utilisant des intégrales curvilignes du domaine réel. Les invariants différentiels ont alors les formes

$$A=f\varphi'_x-\varphi f'_x,\qquad B=ff'_x+\varphi\varphi'_x,$$

et l'intégrale I devient

$$I=\frac{1}{2\pi}\int_C\frac{f\,d\varphi-\varphi\,df}{f^2+\varphi^2}-\frac{1}{2\pi}\int_C\frac{f'_x\,d\varphi'_x-\varphi'_x\,df'_x}{{f'_x}^2+{\varphi'_x}^2}=I'-I'',$$

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 211; **188**, 1929, p. 479.

et l'on peut remplacer C par de petits contours α, β décrits dans le sens direct et entourant les zéros et les pôles de $F(z)$.

Calculons I' pour α, qui entoure par exemple un zéro d'ordre m.

En prenant ce zéro comme origine des axes, les développements de f et φ résultent de la forme $(x+iy)^m.(P+iQ)$, où $P(x, y)=\alpha_0+a_1x+b_1y+\ldots$ et $Q(x, y)=\beta_0+a_2x+b_2y+\ldots$. Si l'on intègre le long d'un cercle de rayon ρ ayant l'origine comme centre, nous aurons un terme indépendant de ρ et une partie dépendant de ρ, partie qui doit s'annuler dans l'intégration, puisque l'intégrale ne dépend pas du contour. Sa valeur sera donc ce que donne le terme indépendant de ρ, qui s'obtiendra en remplaçant f et φ par $f=\rho^m(\alpha_0\cos m\theta-\beta_0\sin m\theta)$ et $\varphi=\rho^m(\alpha_0\sin m\theta+\beta_0\cos m\theta)$; on arrive ainsi pour I' à $\frac{1}{2\pi}\int_\alpha=m$. Évaluons $\frac{1}{2\pi}\int_\beta$ de I', où β entoure par exemple un pôle d'ordre n qui sera pris comme origine des axes.

La fonction

$$\Phi(z)=f_1+i\varphi_1=\frac{1}{f+i\varphi},$$

aura alors l'origine comme un zéro d'ordre n. En remplaçant f et φ dans cette cette intégrale par

$$f=\frac{f_1}{f_1^2+\varphi_1^2} \quad \text{et} \quad \varphi=\frac{-\varphi_1}{f_1^2+\varphi_1^2}$$

elle devient $-\frac{1}{2\pi}\int_\beta\frac{f_1\,d\varphi_1-\varphi_1\,df_1}{f_1^2+\varphi_1^2}$ qui, d'après ce qu'on a vu plus haut, se réduit à $-n$.

Quant aux intégrales $(1/2\pi)\int_\alpha$ et $(1/2\pi)\int_\beta$ de I'', nous trouverons, par la même méthode, qu'elles sont égales à $(m-1)$ et à $-(n+1)$. L'intégrale I sera donc égale à $I=\Sigma'(1)+\Sigma''(1)$ où $\Sigma'(1)$ et $\Sigma''(1)$ sont respectivement le nombre des zéros *différents* (chaque zéro étant compté avec le degré *un* de multiplicité) et le nombre des pôles *différents* de la fonction $I(z)$ (chacun regardé comme simple).

Ceci suppose que C ne renferme pas de racines communes à f'_x et φ'_x qui n'annulent pas f et φ. Sinon, il faut ajouter à I'' la partie correspondante, où ces zéros sont comptés avec leur multiplicité.

2. La théorie de Cauchy des intégrales de fonctions de variable complexe, $z=x+iy$, conduit aisément à ce résultat. Il suffit de considérer pour la fonction méromorphe $F(z)$ la différence des intégrales

$$\frac{1}{2i\pi}\int\frac{F'}{F}\,dz \quad \text{et} \quad \frac{1}{2i\pi}\int\frac{F''}{F'}\,dz.$$

On a, puisqu'un zéro d'ordre m est d'ordre $(m-1)$ pour F' et qu'un pôle d'ordre n est d'ordre $(n+1)$ pour F',

$$I=\frac{1}{2i\pi}\int_{C}\frac{F'^2-FF''}{FF'}\,dz=\Sigma'+\Sigma''.$$

C'est le résultat obtenu dans le domaine réel. Mais il faut tenir compte des racines de F' qui n'annulent pas F. Si $F=(g/h)$ où g et h sont holomorphes, $F'=[(hg'-gh')/(h^2)]$ et $hg'-gh'$ peuvent avoir des zéros qui n'annulent pas gh. S'ils sont multiples, ils annulent $g'h''-h'g''=k$.

ESPACES ABSTRAITS. — *Écart partiellement ordonné et uniformité*. Note [1] de M. **Antoine Appert** présentée par M. Paul Montel.

Cette Note fait suite à une Note [2] récente dont nous adoptons la terminologie.

On sait que M. Fréchet [3], à la suite de G. Kurepa [4], a généralisé la notion de distance numérique en introduisant des espaces où l'on fait correspondre à tout couple ordonné (a, b) de points un élément $\delta(a, b)$ d'un ensemble *ordonné* S. En assujettissant l'ensemble S et la fonction $\delta(a, b)$ à des conditions convenables, on obtient des espaces appelés par G. Kurepa [4] espaces pseudo-distanciés, et par M. Fréchet [3] espaces à écart abstrait symétrique et régulier. Mais G. Kurepa n'avait tiré aucune conséquence de sa définition. Par contre M. Fréchet [3] a montré que les espaces à écart abstrait symétrique et régulier, et même les espaces un peu plus généraux appelés par lui espaces à écart abstrait régulier ou espaces écartisés réguliers, jouissent de beaucoup de propriétés des espaces distanciés usuels et ont des propriétés analogues à celles des espaces uniformes de A. Weil [5].

Dans la présente Note nous montrerons que la notion d'écart abstrait $\delta(a, b)$ conserve tout son intérêt et l'essentiel de ses propriétés quand on suppose seulement que S est un ensemble *partiellement ordonné*. Les résultats que nous obtiendrons, apparaîtront comme des conséquences de la théorie des espaces uniformes.

Un ensemble S est dit *partiellement ordonné* si l'on a défini une relation $\lambda<\mu$ qui s'énonce « λ précède μ », qui a lieu ou non pour tous éléments $\lambda\in S$ et $\mu\in S$, et qui vérifie les axiomes o_1 et o_2 suivants : $o_1.[\lambda<\mu \;\&\; \mu<\lambda]$ *est impossible*; $o_2.[\lambda<\mu \;\&\; \mu<\nu]\rightarrow[\lambda<\nu]$. Dans tout ensemble partiellement ordonné S la relation $\lambda<\mu$ est incompatible avec la relation $\lambda=\mu$, cette dernière signifiant que λ est identique à μ et s'énonçant « λ égale μ ». Deux éléments $\lambda\in S$ et $\mu\in S$ sont dits *comparables* si l'on a soit $\lambda<\mu$, soit $\lambda=\mu$, soit $\mu<\lambda$; dans le cas contraire λ et μ sont dits *incomparables*. Pour exprimer que l'on a soit $\lambda<\mu$, soit $\lambda=\mu$, on écrira $\lambda\leq\mu$. Un élément O de S est dit le *premier élément* de S s'il est $\leq$ tout élément de S; un tel élément de S, s'il existe, est nécessairement unique. Un ensemble S est dit *ordonné* s'il est partiellement ordonné et vérifie l'axiome suivant : o_3. *Deux éléments de* S *sont toujours comparables*.

Soit P un espace quelconque. Supposons que l'on ait associé à P un certain ensemble partiellement ordonné S_P ayant un premier élément. Supposons de plus qu'à tout couple ordonné (a, b) de points $a\in P$ et $b\in P$ on ait fait correspondre un élément bien déterminé $\delta(a, b)\in S_P$. Alors nous disons que l'on a

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) A. Appert, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 986.

(3) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 337; *Portugaliæ, Math.*, 5, 1, 1946, pp. 1-10.

(4) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1563.

(5) *Sur les espaces à structure uniforme*, Paris, 1937, p. 8.

défini un *écart généralisé* $\delta(a, b)$ dans P. $\delta(a, b)$ s'appellera l'*écart généralisé de a à b*; et S_P se nommera l'*échelle des écarts généralisés dans* P. Soit O le premier élément de S_P, et soit $s_P = S_P - (O)$.

Nous appelons *espace écarté généralisé* tout système constitué par un espace P et par un écart généralisé $\delta(a, b)$ dans P auquel on associe une famille uniformisante généralisée $\mathfrak{U}$ dans P et une topologie généralisée $\mathfrak{T}$ dans P, univoquement définies à partir de $\delta(a, b)$ en imposant les axiomes $\mathcal{E}_0$ et $\mathcal{E}_1$ suivants qui ne restreignent pas la généralité de la fonction $\delta(a, b)$:

$\mathcal{E}_0$. *$\mathfrak{U}$ est la famille de tous les sous-ensembles de* $P \times P$ *dont chacun contient au moins un ensemble de la forme* $V_\lambda =$ *ensemble des couples* (a, b) *tel que* $a \in P$, $b \in P$, $\delta(a, b) < \lambda$, *avec* $\lambda \in s_P$.

$\mathcal{E}_1$. *Pour tout point* $a \in P$ *et pour tout ensemble* $E \subset P$, *on a*

$$[a \mathfrak{T} E] \rightleftharpoons \left[\begin{array}{l} \textit{pour tout } \lambda \in s_P, \textit{ il existe } b \in E \\ \textit{tel que } \delta(a, b) < \lambda \end{array}\right].$$

On a : $[\mathcal{E}_0 \,\&\, \mathcal{E}_1] \to u_1$; donc, dans tout espace écarté généralisé, u_1 est vérifié, c'est-à-dire $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{U}$ sont compatibles. Nous appelons *espace écarté* tout espace écarté généralisé vérifiant les axiomes $\mathcal{E}_2^\star$, $\mathcal{E}_2^{\star\star}$, $\mathcal{E}_3^\star$, $\mathcal{E}_3^{\star\star}$, $\mathcal{E}_4$ et $\mathcal{E}_5^\star$ suivants :

$\mathcal{E}_2^\star$. *On a* $s_P \neq 0$.

$\mathcal{E}_2^{\star\star}$. *Pour tous* $\lambda \in s_P$ *et* $\mu \in s_P$, *il existe* $\nu \in s_P$ *tel que* $\nu \leqq \lambda$ *et* $\nu \leqq \mu$.

$\mathcal{E}_3^\star$. *Pour tous points* $a \in P$ et $b \in P$, *on a* : $[a = b] \to [\delta(a, b) = O]$.

$\mathcal{E}_3^{\star\star}$. *Pour tous points* $a \in P$ et $b \in P$, *on a* : $[\delta(a, b) = O] \to [a = b]$,

$\mathcal{E}_4$. *Pour tout* $\lambda \in s_P$, *il existe* $\mu \in s_P$ *tel que pour tous points* $a \in P$ *et* $b \in P$ *on ait* : $[\delta(a, b) < \mu] \to [\delta(b, a) < \lambda]$.

$\mathcal{E}_5^\star$. *Pour tout* $\lambda \in s_P$, *il existe* $\mu \in s_P$ *et* $\nu \in s_P$ *tels que pour tous points* $a \in P$, $b \in P$ *et* $c \in P$ *on ait* : $[\delta(a, c) < \mu \,\&\, \delta(c, b) < \nu] \to [\delta(a, b) < \lambda]$.

Dans tout espace écarté généralisé, on a : $\mathcal{E}_2^\star \to u_2^\star$; $\mathcal{E}_2^{\star\star} \to u_2^{\star\star}$; $\mathcal{E}_3^\star \to u_3^\star$; $[\mathcal{E}_3^\star \,\&\, \mathcal{E}_3^{\star\star}] \to u_3$; $\mathcal{E}_4 \to u_4$; $\mathcal{E}_5^\star \to u_5^\star$. Par conséquent :

5. *Tout espace écarté est un espace uniforme et est donc complètement régulier.*

En n'imposant qu'une partie des axiomes $\mathcal{E}$ ci-dessus, on obtient toute une gamme d'espaces intermédiaires entre les espaces écartés généralisés et les espaces écartés. Cette gamme est en correspondance biunivoque avec la gamme des espaces uniformes généralisés définis dans notre Note précédente ([2]), chaque espace de la première gamme étant un cas particulier de l'espace correspondant de la deuxième gamme et jouissant donc de toutes les propriétés de ce dernier espace.

Quand on associe, ce qui est toujours possible et ceci d'une seule manière, à un « espace écartisé régulier » de M. Fréchet ([3]), une famille $\mathfrak{U}$ en imposant l'axiome $\mathcal{E}_0$, *on obtient un cas particulier de nos espaces écartés, et donc un espace uniforme particulier.* Ceci explique que M. Fréchet ([3]) ait obtenu pour ses « espaces écartisés réguliers » des propriétés analogues à celles des espaces uniformes. Quand on veut formuler dans les espaces écartés, ou même dans les

espaces écartés généralisés, les diverses définitions classiques admises dans les espaces uniformes, il y a intérêt à exprimer directement ces définitions au moyen de $\delta(a, b)$, ce qu'il est facile de faire en utilisant l'axiome $\mathcal{E}_0$. On retrouve ainsi, dans quelques cas du moins mais pas toujours, des définitions de M. Fréchet [3]; en particulier on retrouve ainsi sa définition de la continuité uniforme [3] dans les espaces écartisés réguliers.

Remarquons encore que $[\mathcal{E}_2^{\star\star} \,\&\, \mathcal{E}_5^{\star}] \rightarrow$ l'axiome $\mathcal{E}_5$ suivant :

$\mathcal{E}_5$. *Pour tout* $\lambda \in s_p$, *il existe* $\mu \in s_p$ *tel que pour tous points* $a \in P$, $b \in P$ *et* $c \in P$ *on ait* : $[\delta(a, c) < \mu \;\&\; \delta(c, b) < \mu] \rightarrow [\delta(a, b) < \lambda]$.

On a évidemment : $\mathcal{E}_5 \rightarrow \mathcal{E}_5^{\star}$. Dans tout espace écarté généralisé, on a : $\mathcal{E}_5 \rightarrow u_5$.

TOPOLOGIE. — *Sur les sections d'un champ d'éléments de contact dans une variété différentiable.* Note de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit Φ un champ d'éléments de contact de dimension $n-p$ dans une variété différentiable [1] V_n de dimension n. Étant donnée une variété différentiable V_p, nous dirons qu'une application différentiable f de V_p dans V_n définit une section de Φ lorsque f est partout de rang p et applique l'espace vectoriel tangent en $x \in V_p$ sur un élément de contact en $f(x)$ qui coupe l'élément du champ Φ au seul point $f(x)$.

Théorème 1. — *Soit* (V_p, f) *une section de* Φ. *Si* V_p *est compact orientable et si l'image par* f *du cycle de base de dimension* p *a un multiple entier homologue à* o *dans* V_n, *la caractéristique d'Euler-Poincaré de* V_p *est nulle.*

Dans une conférence faite au colloque de Topologie à Strasbourg le 4 mai 1946, j'ai indiqué une démonstration de ce théorème en supposant V_n plongée dans un espace numérique, ce qui est toujours possible d'après H. Whitney, et en utilisant les raisonnements de deux Notes antérieures [2]. Je vais montrer que c'est aussi une conséquence de la théorie des classes caractéristiques de Stiefel-Whitney [3].

Soient E un espace fibré, B l'espace de base, F la fibre, G le groupe de structure, p la projection de E sur B. Supposons vérifiées les deux conditions suivantes : *a*. Les groupes d'homotopie $\pi_i(F)$ sont nuls pour les dimensions $i < r$ et de plus F est r-simple [4]. *b*. A tout élément du groupe d'homotopie $\pi_r(F_x)$, où $F_x = \overset{-1}{p}(x)$, $x \in B$, correspond par continuité un élément déterminé de $\pi_r(F)$; c'est-à-dire l'espace fibré de fibre $\pi_r(F)$, qui est *associé* [5]

(1) J'écrirai différentiable au lieu de continûment différentiable.

(2) C. Ehresmann et G. Reeb, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 995; G. Reeb, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 237, th. I.

(3) H. Whitney, *Lectures in Topology*, p. 119 (*Ann. Arbor*, 1941).

(4) S. Eilenberg, *Lectures in Topology*, p. 63 (*Ann. Arbor*, 1941).

(5) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 762.

à E lorsqu'on considère G comme groupe d'opérateurs sur $\pi_r(F)$, est l'espace produit $B \times \pi_r(F)$. B étant supposé un complexe, la recherche d'une section de l'espace fibré E conduit à la définition d'une classe de cohomologie caractéristique W_{r+1} de B relativement à E, à coefficients éléments de $\pi_r(F)$.

Soit f une application continue d'un complexe A dans B. Le sous-espace de $A \times E$, formé des couples (x, z) tels que $p(z) = f(x)$, est un espace fibré E_f dont la fibre est toujours F et le groupe de structure G, tandis que son espace de base est A. On voit qu'à W_{r+1} correspond par f la classe caractéristique $\overline{W}_{r+1}$ de A relativement à E_f.

Application. — $B = V_n$. E est l'espace fibré dont chaque élément est une classe de vecteurs tangents en x à V_n modulo l'espace vectoriel définissant l'élément du champ Φ en x, la classe des vecteurs contenus dans cet élément étant exclue; F est l'espace numérique R^p moins l'origine; G est le groupe linéaire homogène dans R^p; f définit la section (V_p, f) du champ Φ; E_f est équivalent à l'espace $V_p^{(1)}$ des vecteurs non nuls tangents à V_p. E satisfait à la condition (a) pour $r = p - 1$. Supposons vérifiée la condition (b). La classe caractéristique W_p de V_n relativement à E correspond par f à la classe caractéristique $\overline{W}_p$ de V_p relativement à $V_p^{(1)}$. Soit Γ_p la classe d'homologie de base de V_p. On a $< \overline{W}_p, \Gamma_p > = < W_p, f(\Gamma_p) >$, où $< C_p, \Gamma_p >$ désigne le produit intérieur. Or $< \overline{W}_p, \Gamma_p >$ est la caractéristique d'Euler-Poincaré $\chi(V_p)$, d'où le théorème 1. Si la condition (b) n'est pas vérifiée, on remplace V_n par un certain revêtement à deux feuillets pour lequel elle sera vérifiée et l'on obtient le même résultat.

Corollaire. — *Si V_n satisfait à la condition (b), soit V_p une variété compacte non orientable telle qu'il existe une section (V_p, f) de Φ; alors $\chi(V_p) = 0$.*

Remplaçons E par l'espace fibré associé $E^{(p-r)}$ formé par les systèmes de $p - r$ vecteurs indépendants appartenant à une fibre de E. $V_p^{(1)}$ sera remplacé par $V_p^{(p-r)}$, espace des systèmes de $p - r$ vecteurs indépendants tangents à V_p. Si la condition (b) est vérifiée, V_n a une classe caractéristique W_{r+1} relativement à $E^{(p-r)}$, qui correspond par f à la classe $\overline{W}_{r+1}$ de Stiefel-Whitney de V_p. On a la formule fondamentale

$$(1) \qquad < \overline{W}_{r+1}, \Gamma_{r+1} > = < W_{r+1}, f(\Gamma_{r+1}) >$$

pour toute classe d'homologie Γ_{r+1} de V_p. Si $r = p - 1$ ou $r < p - 1$ et r pair, les classes caractéristiques sont à coefficients entiers, dans le cas contraire à coefficients entiers modulo 2. Énonçons seulement la conséquence suivante de la formule (1) :

Théorème 2. — *Soit (V_p, f) une section du champ Φ. Supposons la condition (b) vérifiée pour $E^{(p-r)}$. Si le groupe de cohomologie de V_n, pour la dimension $r + 1$ et le domaine de coefficients convenable, est nul, la classe $\overline{W}_{r+1}$ de V_p est nulle. Par exemple, si V_n est la sphère S_n, toutes les classes caractéristiques de V_p sont nulles.*

Remarque. — Un champ Φ dans V_n n'admet pas toujours une section compacte.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Oscillations d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en U de faible diamètre (I. Étude théorique). Paramètre de similitude. Critère de transition.* Note [1] de M. **Jacques Valensi**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le problème des oscillations forcées d'un fluide réel en régime laminaire a été traité théoriquement et expérimentalement par de nombreux auteurs, notamment Stokes [2], Lord Rayleigh [3], Lamb [4], Grace [5], Richardson et Tyler [6], Carrière [7]; cependant aucun auteur ne semble avoir jusqu'ici songé à étudier théoriquement des oscillations propres, c'est-à-dire amorties, d'un fluide visqueux en écoulement laminaire.

Le cas d'une colonne oscillante d'un fluide visqueux et pesant dans un tube en U de section circulaire et de faible rayon, se traite très aisément.

Avec l'axe des Z vertical dirigé vers le bas, l'origine étant prise dans le plan horizontal des ménisques à la position d'équilibre, et des coordonnées polaires dans le plan de section droite de l'une des branches verticales de l'U, la solution générale prend la forme (1)

$$(1)\qquad \begin{cases} z = -a_1 e^{-\lambda t}(\cos\omega t)\,J_0\left(R\sqrt{\dfrac{2\lambda}{\nu}}\,\xi\right) \\ v = a_1 e^{-\lambda t}(\lambda\cos\omega t + \omega\sin\omega t)\,J_0\left(R\sqrt{\dfrac{2\lambda}{\nu}}\,\xi\right), \end{cases}$$

en négligeant l'influence de la capillarité sur la forme des ménisques, ainsi que les phénomènes secondaires dans les coudes.

z désigne l'élongation, v la vitesse, à la distance r de l'axe; $-a_1$ l'élongation initiale sur l'axe, R le rayon des branches de l'U, $\xi = r/R$, ν coefficient de viscosité cinématique du liquide, λ décrément logarithmique rapporté à l'unité de temps, ω pulsation de l'oscillation.

L'argument $R\sqrt{2\lambda/\nu}$ a nécessairement dans les expressions (1), la valeur 2,405, valeur numérique correspondant au premier zéro de la fonction J_0 de Bessel, condition qui assure la nullité de la vitesse à la paroi; λ et ω satisfont en outre la relation $\lambda^2 + \omega^2 = \omega_p^2$ avec $\omega_p^2 = 2g/l$, où g désigne l'accélération due à la pesanteur et l la longueur moyenne de la colonne fluide. ω_p est la pulsation qu'aurait la colonne si le fluide était parfait.

D'autre part, l'équation différentielle du mouvement moyen (dans la section

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) *Math. Phys. papers*, **3**, 1901, pp. 1-141.

(3) *Scientific papers*, **1**, pp. 474-485; **3**, 1899, pp. 16-23.

(4) *Hydrodynamics*, § 345, 1907.

(5) *Philos. Mag.*, 7e série, **5**, 1928, pp. 933-939.

(6) *Proc. Phys. Soc. London*, **42**, 1929, pp. 1-15.

(7) *Journal de Physique*, **6**, no 10, 1929, pp. 198-208.

droite) s'écrit (3)

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{f}{\pi R^2 \rho} \frac{dz}{dt} + \frac{2g}{l} z = 0, \tag{3}$$

f étant un coefficient de frottement interne, et ρ la masse spécifique du fluide.

Les relations (I) entraînent pour f la valeur $5,784\,\pi\mu$, μ étant le coefficient de viscosité absolue du fluide.

Les rapports λ/ω_p et ω/ω_p prennent la forme

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\lambda}{\omega_p} &= 2,892\left(\frac{R^2\omega_p}{\nu}\right)^{-1}, \\ \frac{\omega}{\omega_p} &= \left(\frac{R^2\omega_p}{\nu}\right)^{-1}\left(\left(\frac{R^2\omega_p}{\nu}\right)^2 - 8,3636\right)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

où apparaît le paramètre $R^2\omega_p/\nu$, qui, ainsi qu'il le sera montré dans une prochaine Note, est le paramètre de similitude dans le mouvement oscillatoire d'un fluide visqueux.

La forme de $\zeta = J_0[R\sqrt{(2\lambda/\nu)}\xi]$ avec (2), $R\sqrt{(2\lambda/\nu)} = 2,405$, pour ξ variant de 0 à 1 donne à une transformation affine près, la forme du profil de la vitesse instantanée, dans le mouvement oscillatoire laminaire.

Si l'on prend à la place de la condition (2), la condition (5), $R\sqrt{(2\lambda/\nu)} = 5,52$ où 5,52 représente la valeur numérique de l'argument de J_0 correspondant au deuxième zéro, le profil de la vitesse instantanée prend une forme qui correspond à une configuration de l'écoulement, physiquement impossible. Pour une telle valeur de l'argument, qui correspond à des valeurs de $R^2\omega_p/\nu$ données par l'expérience [(5) peut en effet s'écrire $R^2\omega_p/\nu[1-(\omega^2/\omega_p^2)]^{1/2} = 15,235$], l'écoulement est forcément turbulent.

Il existe un régime critique théorique, caractérisé par $R\sqrt{(2\lambda/\nu)} = 3,832$, valeur de l'argument du premier minimum de J_0, et l'on voit que théoriquement lorsque $R^2\omega_p/\nu$ croît, l'écoulement passe d'une façon discontinue de la forme laminaire stable à la forme critique théorique, puis à la forme turbulente stable.

Dans le cas théorique du mouvement oscillatoire plan et laminaire (entre deux plans parallèles rapprochés) d'un fluide visqueux et pesant, la solution générale prend la forme

$$\left\{\begin{aligned} z &= -a_1 e^{-\lambda t}(\cos\omega t)\cos\left[h\sqrt{\frac{2\lambda}{\nu}}\left(\frac{x}{h}-\frac{1}{2}\right)\right], \\ v &= a_1 e^{-\lambda t}(\lambda\cos\omega t + \omega\sin\omega t)\cos\left[h\sqrt{\frac{2\lambda}{\nu}}\left(\frac{x}{h}-\frac{1}{2}\right)\right], \end{aligned}\right. \tag{6}$$

où h désigne la distance des deux plans, et avec la condition nécessaire

$$h\sqrt{\frac{2\lambda}{\nu}} = \pi.$$

Le paramètre de similitude prend dans ce cas la forme $(h^2\omega_p/\nu)$.

La couche limite laminaire étant, même en l'absence de gradient de pression, comme l'ont montré les recherches récentes de Schubauer et Skramstad ([8]), le siège de mouvements oscillatoires longitudinaux, dans les conditions de la transition, l'étude précédente montre que la transition est provoquée par la tendance à l'établissement d'un profil de vitesse inadmissible.

Le critère de transition doit avoir dans ce dernier cas une forme analogue au paramètre de similitude mis plus haut en évidence, pour la première fois.

GÉODÉSIE. — *Contribution à l'établissement d'un réseau de bases gravimétriques.* Note ([1]) de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Lejay.

Lors de sa séance inaugurale, tenue à Paris en décembre dernier, la Section de Pesanteur du Comité national de Géodésie et Géophysique a pris la décision de mettre au point la coordination des nombreux résultats gravimétriques obtenus par l'emploi des pendules Holweck-Lejay. La présente Note est une première contribution à l'établissement d'un réseau de bases. Elle concerne des stations dont la plupart ont déjà fait l'objet de publications ; mais, outre que les résultats sont épars, certains d'entre eux ont été modifiés par suite des progrès réalisés dans l'étalonnage de l'instrument utilisé (gravimètre Holweck-Lejay de l'Observatoire d'Alger) et dans la détermination des corrections de température.

Ces stations étaient destinées à fixer la valeur de la constante k, qui permet de déduire les variations de g des variations de période de ce pendule; les résultats antérieurs concernant l'Afrique du Nord, ceux de Defforges, ne fournissaient pas, en effet, pour cette constante, une valeur en accord satisfaisant avec celle que l'on pouvait déduire des stations Paris et Marseille. J'ai alors cherché à assurer l'étalonnage en occupant des stations de référence nombreuses, modernes et indépendantes, et en adoptant, comme valeur de k, celle qui réduit au minimum l'écart moyen avec les valeurs de g des autres observateurs. Il est difficile d'évaluer le poids qu'il faut attribuer à chaque mesure de contrôle, car ce poids dépend à la fois de l'intervalle Δg compté à partir de la station origine et de la précision de la valeur de comparaison. Les résultats de Defforges, aussi bien en France qu'en Algérie, ont comporté des écarts considérables dépassant 10 milligals. Je les ai complètement laissés de côté. Les autres déterminations forment un ensemble cohérent. Les trois stations Toulon, Barcelone et Ber Rechid, dont le poids

---

([8]) *Laminar boundary layer oscillations and transition on a flat plate* [*N. A. C. A.*, *A. C. R.* (declassified), avril 1945].

([1]) Séance du 10 février 1947.

est prépondérant, suffisent à assurer l'étalonnage. Elles fournissent trois déterminations indépendantes dont la cohérence est meilleure que la précision des mesures. Les autres stations pourront intervenir dans un perfectionnement ultérieur, d'importance probablement négligeable en France et même en Afrique du Nord. En tous cas elles constituent des bases gravimétriques, et les résultats ci-après peuvent être pris en considération dans le calcul des valeurs de g les plus probables.

En ce qui concerne Palma (île de Majorque), la valeur de comparaison n'est pas indépendante de celle de Toulon. Les valeurs de comparaison pour Breteuil, Lyon, Marseille et Nice proviennent de mesures effectuées au moyen d'autres gravimètres Holweck-Lejay. Elles ne sont peut-être ni définitives, ni indépendantes. Pour les autres stations les valeurs de comparaison ou bien n'existent pas encore, ou bien sont l'objet d'une étude d'ensemble qui pourra faire état des présents résultats.

Les bases de l'Afrique française, au nombre actuel de 29, dont la liste a été communiquée au Comité national de Géodésie, ne sont pour le moment que des bases secondaires : stations que j'ai occupées au moins deux fois. Une liste de bases primordiales sera publiée après l'achèvement des liaisons en cours avec les réseaux du Service hydrographique de la Marine et de l'Institut scientifique chérifien. Les bases Agadir et Tessaoua (A. O. F.), Kano (Nigéria) et Fort-Lamy (A. E. F.) pourront servir à des liaisons avec les réseaux coloniaux français et anglais, liaisons d'autant plus désirables que le domaine d'étalonnage du gravimètre s'est trouvé dans ces régions fortement extrapolé.

Remarques. — 1. Les demi-milligals ne doivent pas faire illusion. La précision des résultats, qui dépend du pilier utilisé, des conditions d'observation (température, mouvements du sol) et de la capricieuse dérive instrumentale, est de 1 à 2 milligals dans les cas les plus favorables. A moins d'employer des instruments de prospection détaillée, qui se prêtent d'ailleurs assez mal à cette tâche, ce n'est que par la répétition des contrôles aux stations-bases qu'on pourra y fixer les valeurs de g à quelques dixièmes de milligal près.

2. Ces valeurs ne représentent rien d'autre que des variations Δg à partir d'une station-origine, en l'occurrence Paris-Observatoire ($g = 980,944$).

3. La liaison Paris-Alger a été réalisée 3 fois aller et retour. Les stations Lyon et Marseille ont été occupées respectivement 3 et 4 fois.

4. J'ai ajouté respectivement 1 et 0,5 milligal à mes résultats de Ber-Rechid et Toulon, pour tenir compte des différences d'altitude (4 et 2^{m}) avec les stations de comparaison. A Palma, la différence étant de 22^{m}, l'écart est compté sur l'anomalie de Bouguer.

5. La description des stations a été communiquée au Comité national de Géodésie.

Station.	g.	Autre valeur de g.	Observateur.	Remarques.
Toulon	980,4955	980,465	Vening Meinesz	Étalonnage.
Barcelone	– 240	– 240	Sans Huelin	Étalonnage.
Ber-Rechid	979,563	979,563	Reignier	Étalonnage.
Palma	980,190	980,192	Marti	Écart de 2 milligals sur les anomalies de Bouguer.
Breteuil	– 943	– 943	Holweck	
Lyon	– 6185	– 619	Holweck	
Marseille	– 4835	– 485	Goudey	
Nice	– 4405	– 443	Goudey	
		– 441	Lejay	
Besançon	– 7545			
Chambon-la-Forêt	– 8555			
Toulouse	– 446			Mauvaises conditions. A contrôler.
Castelnaudary	– 393			
Port-Vendres	– 443			Médiocre.
Narbonne	– 466			
Agde	– 487			
Montpellier	– 498			
Arles	– 530			
Combloux	– 386			
Alger-Bouzaréa	979,921			

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *L'emploi des couleurs en cartographie.* Note (¹) de M. **Henri Gaussen**, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

On n'a pas suffisamment reconnu en cartographie que la couleur présente le grand avantage de permettre la représentation synthétique de plusieurs actions simultanées, chacune étant affectée d'une couleur élémentaire. Il est utile d'indiquer quelques principes qui ont fait leurs preuves en ces matières.

1° *Cartes représentant une seule donnée.* — Pour indiquer les divers stades d'une quantité croissante, il est de tradition de foncer de plus en plus la couleur. Par exemple, beaucoup de cartes de pluviosité utilisent la couleur bleue et les diverses tranches de pluviosité croissantes sont représentées par des bleus de plus en plus foncés. L'absence de pluie sera représentée par du blanc; la pluie maxima comportera du bleu en teinte plate. Si l'on représente la densité de population par une seule couleur, le désert sera blanc, le maximum sera en teinte plate, les intermédiaires par des grisés de la même teinte.

Quand on cartographie un phénomène biologique, la question se complique

(¹) Séance du 10 février 1947.

si l'on veut obtenir une image expressive. Pour la pluie, par exemple, une pluviosité moyenne n'a pas grande influence biologique, alors que la grande sécheresse a une action biologique énergique. On pourra alors employer deux couleurs : l'une représentant les sécheresses croissantes à partir de l'humidité moyenne, l'autre les pluviosités croissantes à partir de la valeur moyenne. On trouvera naturel de prendre des bleus pour les fortes précipitations et des jaunes ou orangés pour les faibles.

On connaît la *Loi du minimum* : quand un facteur écologique devient minimum, son rôle devient primordial (par exemple, quand l'humidité est presque nulle, elle a une importance biologique essentielle). Il est logique de mettre alors des couleurs vives pour le représenter : la sécheresse sera ici indiquée par des orangés violents, donc bien visibles, alors que dans l'échelle unique, des blancs ou des bleus très clairs se différencieraient peu les uns des autres.

Si, au lieu de deux couleurs, on en utilise davantage, l'emploi des couleurs dans l'ordre de celles de l'arc-en-ciel présente de grands avantages. En effet, les deux couleurs extrêmes : rouge, violet sont vives; les couleurs moyennes : jaune, vert sont plus claires et l'on peut entre elles intercaler du blanc, si on le désire. Un autre grand avantage est que, dans l'arc-en-ciel, chaque couleur est intermédiaire entre les deux couleurs qui l'encadrent; la succession est donc la meilleure pour représenter un phénomène régulièrement croissant ou décroissant.

En résumé : A. Si la représentation du minimum par du blanc est souhaitable, deux cas sont possibles : 1° si l'on ne dispose que d'une couleur, on la foncera de plus en plus; 2° si l'on dispose de plusieurs couleurs, on les prendra dans une des moitiés du spectre, par exemple : blanc, vert clair, vert, bleu, indigo, violet, ou blanc, jaune, orangé, rouge ou encore blanc, bleu clair, bleu, indigo, violet, en supprimant le vert.

B. Si la représentation du minimum par une couleur vive est souhaitable, et c'est le cas des phénomènes biologiques, il faut au moins deux couleurs. Deux cas sont possibles : 1° si l'on ne dispose que de deux couleurs, on pourra les choisir arbitrairement. Le minimum sera la teinte plate de l'une d'elles qui se dégradera jusqu'au blanc pour la valeur moyenne, puis l'autre se foncera de plus en plus jusqu'à la teinte plate représentant la valeur maxima; 2° Si l'on dispose de plus de deux couleurs, on se rapprochera de la succession de l'arc-en-ciel, le minimum et le maximum étant représentés par des couleurs prises dans les deux moitiés de l'arc-en-ciel, et la valeur moyenne par du blanc ou par un vert clair.

2° *Cartes synthétiques.* — Pour représenter des conditions complexes résultant de la superposition d'un certain nombre d'actions élémentaires, on peut utiliser la méthode dite synthétique en superposant sur la même carte les représentations colorées des divers facteurs. Par exemple, la représentation de la végétation peut être conçue comme résultant de la superposition des cartes des divers facteurs qui la régissent.

En 1926, j'ai donné un premier exemple de l'intérêt de cette méthode qui

dépasse largement le cadre de la simple cartographie. C'est une véritable méthode analytique permettant de connaître l'importance d'un facteur. Les travaux récents de Curé ont montré l'application de cette méthode aux facteurs qui régissent fondamentalement la végétation du globe et qui sont, à l'échelle d'un continent : température, pluviosité, existence de saisons, étésianité.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les trièdres non-commutatifs non-holonomes en cinématique opératorielle*. Note [1] de M. **Michel Cazin** et M[lle] **Jeannine Viard**.

1. Dans une précédente Note l'un de nous [2] a défini un calcul vectoriel gauche nécessaire pour l'étude des mouvements relatifs en mécanique ondulatoire. Si l'on considère des repères T en mouvement relatif par rapport au trièdre fondamental T_f trois catégories sont à distinguer :

1° *Les repères commutatifs*, ce sont ceux dont le mouvement par rapport au repère fondamental T_f ne dépend pas d'opérateurs associés aux grandeurs attachées aux corpuscules;

2° *les repères non-commutatifs holonomes*, c'est-à-dire les repères dont le mouvement par rapport au trièdre fondamental est défini en fonction des opérateurs attachés aux grandeurs coordonnées des corpuscules;

3° *les repères non-commutatifs non-holonomes*, qui sont ceux dont le mouvement par rapport au repère fondamental dépend non seulement des opérateurs attachés aux coordonnées des corpuscules, mais aussi des opérateurs associés aux vitesses de ces corpuscules. Dans ces repères, si $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sont les vecteurs unitaires, on n'a pas en général $\vec{i} \wedge \vec{j}$ égal à $\vec{k}$ ni à $-\vec{j} \wedge \vec{i}$.

2. L'introduction de ces repères non-commutatifs non-holonomes conduit à considérer pour les coordonnées relatives d'un corpuscule des composantes droites et gauches qui ne s'introduisaient pas lorsqu'on se bornait à envisager des trièdres non-commutatifs holonomes.

Si O_1 représente l'origine du repère en mouvement et M_i un corpuscule quelconque, le vecteur $\overrightarrow{O_1 M_i}$ peut s'écrire sous l'une des deux formes suivantes

$$\overrightarrow{O_1 M_i} = x_{d,i}\vec{i} + y_{d,i}\vec{j} + z_{d,i}\vec{k} = \vec{i}\,x_{g,i} + \vec{j}\,y_{g,i} + \vec{k}\,z_{g,i}.$$

Ceci conduit à poser les définitions suivantes :

Nous appellerons *vitesse relative droite* et *vitesse relative gauche* de M_i par rapport au trièdre T en mouvement quantique quelconque, les vecteurs

$$\vec{V}_{r,d,i} = x'_{d,i}\vec{i} + y'_{d,i}\vec{j} + z'_{d,i}\vec{k}; \qquad \vec{V}_{r,gi} = \vec{i}\,x'_{g,i} + \vec{j}\,y'_{g,i} + \vec{k}\,z'_{g,i}.$$

Nous appellerons *vitesse d'entraînement droite* et *vitesse d'entraînement gauche*

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) Michel Cazin, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 992.

de M_i dans le mouvement de T par rapport à T_f les vecteurs

$$\vec{V}_{e,d,i} = \overrightarrow{OO'_1} + x_{d,i}\vec{i}' + y_{d,i}\vec{j}' + z_{d,i}\vec{k}'; \qquad \vec{V}_{e,g,i} = \overrightarrow{OO'_1} + \vec{i}' x_{g,i} + \vec{j}' y_{g,i} + \vec{k}' z_{g,i}.$$

Nous appellerons *accélération relative droite* et *accélération relative gauche* de M_i par rapport au trièdre T, les vecteurs

$$\vec{\Gamma}_{r,d,i} = x''_{d,i}\vec{i} + y''_{d,i}\vec{j} + z''_{d,i}\vec{k}; \qquad \vec{\Gamma}_{r,g,i} = \vec{i} x''_{g,i} + \vec{j} y''_{g,i} + \vec{k} z''_{g,i}.$$

Nous appellerons *accélération d'entraînement droite* et *accélération d'entraînement gauche*, les vecteurs

$$\vec{\Gamma}_{e,d,i} = \overrightarrow{OO''_1} + x_{d,i}\vec{i}'' + y_{d,i}\vec{j}'' + z_{d,i}\vec{k}''; \qquad \vec{\Gamma}_{r,d,i} = \overrightarrow{OO''_1} + \vec{i}'' x_{g,i} + \vec{j}'' y_{g,i} + \vec{k}'' z_{g,i}.$$

Nous appellerons *accélération de Coriolis droite* et *accélération de Coriolis gauche*, les vecteurs

$$\vec{\Gamma}_{c,g,i} = 2\left[p_d\left(\vec{j} z'_{g,i} - \vec{k} y'_{g,i}\right) + q_d\left(\vec{k} x'_{g,i} - \vec{i} z'_{g,i}\right) + r_d\left(\vec{i} y'_{g,i} - \vec{j} x'_{g,i}\right)\right]$$
$$\vec{\Gamma}_{c,d,i} = 2\left[\left(y'_{d,i}\vec{k} - z'_{d,i}\vec{j}\right)p_g + \left(z'_{d,i}\vec{i} - x'_{d,i}\vec{k}\right)q_g + \left(x'_{d,i}\vec{j} - y'_{d,i}\vec{i}\right)r_g\right].$$

Mais ici il n'apparaît plus de produit vectoriel.

Nous appellerons *accélération quantique droite* et *accélération quantique gauche*, les vecteurs

$$\Gamma_{Q,d,i} = 2\,\underset{xyz}{S}\left[x'_{d,i}\sum_{\lambda}\vec{u_\lambda}\beta^{\lambda}_{g_1}\right]; \qquad \vec{\Gamma}_{Q,g,i} = 2\,\underset{xyz}{S}\left[\left(\sum_{\lambda}\beta^{\lambda}_{d_1}\vec{u_\lambda}\right)x'_{g,i}\right].$$

Les théorèmes de composition des mouvements donnés (3) pour les vitesses et les accélérations dans le cas des trièdres non-commutatifs holonomes sont encore valables dans le cas plus général des trièdres non-holonomes à condition de prendre pour les vitesses et les accélérations les expressions ci-dessus.

3. Toutes les considérations précédentes peuvent être développées en théorie générale des prévisions (sans relativité) sans que la forme analytique des opérateurs associés aux grandeurs physiques ait été fixée; il suffit de supposer que ces opérateurs existent. On peut, toujours sans fixer les formes des opérateurs, définir en théorie générale le moment cinétique d'un corpuscule. Mais à la grandeur classique moment cinétique on est conduit à associer deux opérateurs vectoriels : un opérateur moment cinétique droit et un opérateur moment cinétique gauche, le premier de composantes

$$\sigma_{d,12} = m(x_d y'_g - y_d x'_g); \qquad \sigma_{d,23} = m(y_d z'_g - z_d y'_g); \qquad \sigma_{d,31} = m(z_d x'_g - x_d z'_g),$$

le deuxième de composantes

$$\sigma_{g,21} = -m(x'_d y_g - y'_d x_g); \qquad \sigma_{g,23} = -m(y'_d z_g - z'_d y_g); \qquad \sigma_{g,13} = -m(z'_d x_g - x'_d z_g).$$

Ceci pour des composantes rapportées à un système de base orthonormé.

---

(3) MICHEL CAZIN, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1207.

Pour un système de corpuscules on peut, toujours en théorie générale, définir un tenseur d'inertie généralisé, tenseur du second ordre qui a pour coordonnées

$$I_{jk} = \sum_i m_i x_i^j x_i^k.$$

Pour ce tenseur d'inertie généralisé on établit facilement le correspondant du théorème de König classique pour le tenseur d'inertie, d'où le théorème suivant :

Théorème. — *Le tenseur d'inertie d'un système par rapport à un point quelconque est égal au tenseur d'inertie par rapport au centre de gravité augmenté du tenseur d'inertie qu'aurait la masse totale du système située au centre de gravité, par rapport au point considéré.*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'existence de microélectrons.* Note de M. **Antonio Gião**.

L'existence de microélectrons, c'est-à-dire de particules élémentaires dont la masse propre, la charge et le spin sont plus petits que la masse propre, la charge et spin des électrons, est une des conséquences les plus importantes de la théorie cosmologique que je m'efforce de développer en vue d'une synthèse de la Relativité générale et de la Mécanique ondulatoire (*Portugaliæ Physica*, vol. 2, fasc. 1, 1946, p. 1-98, et *Portugaliæ Mathematica*, vol. 5, fasc. 3, 1946, p. 145-194). D'après cette théorie, le spectre des masses propres $[(m_0)_n]$ et des charges (e_n) des particules élémentaires de l'Univers est donné par les formules

$$(m_0)_n = \left(\frac{2\pi c}{h}(m_0)_e^2\right)\frac{1}{n^4\sqrt{\alpha_n}}, \qquad e_n = \left(\frac{e^2}{h}\sqrt{\frac{(m_0)_e}{a}}\right)\frac{1}{n^4\sqrt{\beta_n}},$$

$(m_0)_e$ et e étant la masse propre et la charge de l'électron, a une constante numérique qui ne dépend que du nombre de protons et de neutrons de l'Univers au début de sa phase en expansion, et enfin α_n et β_n les valeurs propres $(n = 1, 2, \ldots, \infty)$ des opérateurs laplaciens attachés respectivement aux formes métriques *interne* et *externe* de l'espace-temps. Les électrons habituels correspondent à $n = 1$, et pour $n > 1$ on a une série de *microélectrons*. Pour les microélectrons les plus lourds et les plus chargés ($n = 2$), on a les valeurs

$$(m_0)_2 = \frac{(m_0)_e}{32}; \qquad e_2 = \frac{e}{32}.$$

On peut indiquer, *a priori*, quelques phénomènes où les microélectrons, au moins pour $n = 2$, doivent se manifester. L'un de ces phénomènes est l'émission β continue des substances radioactives. En effet, comme il ne peut y avoir, d'après notre théorie, des particules élémentaires *neutres* et de masse propre *inférieure* à celle des électrons, le neutrino, qu'il est nécessaire d'envi-

sager dans ces phénomènes pour assurer la conservation de l'énergie, doit être, en réalité, une paire de particules électrisées, de signes contraires, et possédant une masse considérablement inférieure à celle de l'électron. Ce sont là des caractéristiques des microélectrons, de sorte qu'on peut envisager le schéma suivant pour le phénomène de l'émission β continue. Supposons qu'un neutron N nucléaire en se transformant en un proton P^+ libère un électron (e^-) et un rayonnement γ de fréquence ν suivant le schéma $N \rightarrow P^+ + e^- + h\nu$. A cette transformation correspond, pour le nucléon, le passage d'un état d'énergie E_0 à des états E_f, et l'on peut admettre que les E_f forment un spectre continu tel que $(E_f)_{max} - (E_f)_{min}$, soit de l'ordre de 30000 ou 40000 électrons-volts. A son tour, le rayonnement γ, par le processus bien connu de la matérialisation de photons, produit des paires de corpuscules électrisés, que nous admettons être des microélectrons, dans le phénomène qui nous occupe.

On a donc $h\nu \rightarrow e_2^- + e_2^+$ en négligeant naturellement les microélectrons pour $n > 2$ dont l'influence ne se fait presque pas sentir ici. Le résultat de ces deux transformations sera donc : $N \rightarrow P^+ + e^- + e_2^- + e_2^+$; avec conservation évidente de la charge. Il y a aussi conservation du spin, *car il résulte de la théorie que chaque microélectron a un spin* $\pm 1/2n$ en unités $h/2\pi$, c'est-à-dire $\pm 1/4$ pour $n = 2$. La conservation de l'énergie devant être assurée par les microélectrons, on voit qu'à l'émission d'un électron e^- à faible énergie doit correspondre l'émission d'une paire de microélectrons à grande énergie et inversement; de sorte que le spectre de l'émission de microélectrons doit avoir, au contraire du spectre de l'émission β, *une intensité décroissante des grandes vers les faibles énergies*. D'autre part, si l'on admet que les photons, dont il a été question, ont des fréquences à spectre discontinu, il en sera de même des microélectrons, et *leur spectre d'énergie doit être un spectre de raie* parfaitement symétrique par rapport à l'abscisse de déviation nulle, l'une des moitiés du spectre étant produite par les microélectrons négatifs (e_2^-) et l'autre moitié par les microélectrons positifs ou micropositons (e_2^+). Dans ces conditions, le spectre bien connu de l'émission β *doit présenter, dans sa structure fine, une forme en escalier dont chaque palier correspond à une raie du spectre des microélectrons*, la largeur de ces paliers étant due au fait que les protons nucléaires provenant des neutrons ont des niveaux énergétiques variant entre $(E_f)_{max}$ et $(E_f)_{min}$. Cette théorie schématique peut être précisée par une adaptation de la théorie de Fermi; quoi qu'il en soit, s'il existe effectivement des microélectrons, on doit, en principe, pouvoir photographier, dans un spectrographe à rayons β, le spectre des microélectrons positifs et négatifs (voir *Gazette de Mathématique*, n° 30, Lisbonne, 1946).

Dans des expériences récentes, effectuées par Mlle Vieira au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Lisbonne, sous la direction de M. Valadares (*Portugaliæ Physica*, vol. 2, fasc. 2, 1947), on fait agir un champ magnétique d'environ 300 gauss sur l'émission d'une source forte de

RaC + RaD + RaE, et l'on obtient, avec des poses très longues, *un spectre de raies fines* se superposant au spectre β^- classique du côté des négatifs, et un spectre des raies fines, *parfaitement symétrique du premier*, du côté des positifs. L'intensité des raies, la même pour les raies correspondantes de chaque côté, *diminue des fortes vers les faibles énergies*. Tout ceci semble conforme à ce qu'on pourrait s'attendre en admettant les microélectrons. D'ailleurs, l'énergie des deux raies d'intensité maxima, calculée évidemment dans l'hypothèse où elles seraient dues à des électrons habituels, a été trouvée égale à 5 MeV, ce qui dépasse largement l'énergie maxima de l'émission β^- continue pour les sources radioactives naturelles employées dans ces expériences. D'après le schéma de la conservation de l'énergie dans l'émission β, donné plus haut, il y aurait là une indication favorable à l'existence de microélectrons ([1]).

EFFET RAMAN. — *Influence du pouvoir rotatoire cristallin sur la mesure du facteur de dépolarisation.* Note de Mlle **Lucienne Couture** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

La mesure du facteur de dépolarisation ρ dans l'effet Raman transversal est compliquée par l'existence du pouvoir rotatoire dans le corps étudié. On peut s'affranchir de cette complication, soit rigoureusement en étudiant l'effet Raman longitudinal en lumière circulaire ([1]), soit approximativement en recevant la lumière diffusée par une tranche très mince du corps et qui en sort après un trajet très court ([2]). La première méthode est laborieuse; la seconde ne permet pas de mesures précises de ρ.

Pour ne pas être gêné par la biréfringence dans la mesure de ρ, il faut tailler le cristal en forme de parallélépipède rectangle dont les faces sont perpendiculaires aux axes OXYZ de l'ellipsoïde des indices, dont l'un coïncide avec la direction d'observation. Dans le cas des cristaux uniaxes optiquement actifs, il n'est pas rigoureusement correct de se borner à orienter l'axe optique normalement à la direction d'observation, car le pouvoir rotatoire subsiste perpendiculairement à l'axe ([3]). Dans le cas des cristaux biaxes, il n'y a généralement pas de raison pour que la rotation s'annule suivant les axes OXYZ.

Nous nous sommes proposé de rechercher systématiquement si l'activité

([1]) M. L. de Broglie a attiré mon attention sur des résultats expérimentaux de M. J. Thibaud (*Comptes rendus*, 223, 1946, p. 984) qui semblent révéler plusieurs termes de notre série de microélectrons pour $n \geqq 6$. M. J. Thibaud a d'ailleurs eu l'obligeance de me communiquer verbalement qu'il existe, pour les particules étudiées par lui, un spectre des moments magnétiques probablement en n^{-1}, ce qui est d'accord avec ma théorie.

([1]) J. P. Mathieu et G. Gallet, *Bull. Soc. franc. Minéralogie*, 65, 1942, p. 6.

([2]) A. Rousset, J. Laval et R. Lochet, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 886.

([3]) W. Voigt, *Annalen der Physik*, 18, 1905, p. 662.

optique des cristaux peut s'annuler suivant un ou plusieurs des axes OXYZ: en orientant ces axes dans la direction d'observation, la mesure de ρ sera correcte. Cette recherche se fait aisément en considérant avec M. Born ([4]) le paramètre scalaire de gyration G, qui détermine le pouvoir rotatoire dans un milieu anisotrope en fonction de la direction de propagation. La forme la plus générale de ce scalaire est

$$G = g_{XX}s_X^2 + g_{YY}s_Y^2 + g_{ZZ}s_Z^2 + 2g_{XY}s_Xs_Y + 2g_{YZ}s_Ys_Z + 2g_{ZX}s_Zs_X,$$

s_X, s_Y, s_Z désignant les composantes sur les axes du cristal d'un vecteur unité porté par la normale à l'onde, et les g_{ik} les composantes du tenseur de gyration symétrique. M. Born (*l. c.*) a étudié la réduction du nombre des coefficients g_{ik} lorsque le cristal possède un élément de symétrie de première ou de seconde espèce. On en déduit la forme du tenseur de gyration dans les 32 classes de cristaux. On retrouve ainsi le fait connu, que seules 15 de ces classes peuvent posséder le pouvoir rotatoire. De plus, on peut résoudre la question proposée. Les axes, dont la direction peut coïncider avec celle de l'observation sans que la mesure de ρ soit perturbée par l'activité optique, sont indiqués, pour chaque classe cristalline, dans la troisième colonne du tableau ci-dessous; la quatrième donne les coefficients du tenseur de gyration qui subsistent; la cinquième contient des exemples de cristaux dont on a étudié le spectre de Raman. Il faut remarquer que dans les classes $\bar{4}$ et $\bar{4}\,2\,m$, la recherche de la rotation, qui ne peut guère se faire que suivant l'axe optique, donnera nécessairement un résultat négatif, bien que le pouvoir rotatoire puisse exister dans d'autres directions et introduire une cause d'erreur dans la mesure du facteur de dépolarisation. Aussi avons-nous affecté du signe ? les exemples correspondants.

Système.	Classe.	Axes.	Tenseur.	Exemples.
Asymétrique.....	$1(C_1)$	néant	g_{ii}, g_{ik}	–
Monoclinique....	$2(C_2)$	»	g_{ii}, g_{XY}	Saccharose
	$m(C_s)$	OX, OY (*)	g_{YZ}, g_{ZX}	–
Orthorhombique.	$2\ 2\ 2\,(D_2)$	néant	g_{ii}	Sel de Seignette
	$2\ m\ m\,(C_{2v})$	OZ (*)	g_{XY}	–
Ternaire.........	$3(C_3)$, $3\ 2\,(D_3)$	néant	g_{ii}	Periodate de Na, quartz α
Quaternaire......	$4(C_4)$, $4\ 2\ 2\,(D_4)$	»	g_{ii}	Carbonate de guanidine
	$\bar{4}(S_4)$, $\bar{4}\ 2\ m(V_d)$	OZ (*)	$g_{XX}g_{YY}g_{XY}$	Phosphate KH_2? urée?
Sénaire..........	$6(C_6)$, $6\ 2\ 2\,(D_6)$	néant	g_{ii}	Sulfate LiK, quartz β
Cubique.........	$2\ 3\,(T)$, $4\ 3\ 2\,(O)$	»	g_{ii}	Chlorate de Na

(*) Le plan de symétrie est supposé coïncider avec le plan XOY, l'axe principal avec l'axe OZ.

([4]) *Optik*, Berlin, 1933, p. 415.

RAYONS X. — *Tube à rayons X de grande brillance à foyer ponctuel.* Note [1] de M. **Stanislas Goldsztaub**, présentée par M. Aimé Cotton.

L'augmentation de la brillance des sources de rayons X est un problème qui a été étudié par différents auteurs [2] en vue de la réalisation de sources puissantes de rayons X. On a déterminé ainsi les charges en watts par millimètre carré admises pour différentes conditions de fonctionnement des tubes usuels. Ils ont montré que c'est pratiquement l'évacuation de la chaleur par conduction qui limite cette énergie.

Je me suis proposé d'examiner le cas de foyers très fins. Pour simplifier les calculs j'ai supposé que le foyer était très fin et que les surfaces isothermes à l'intérieur de l'anticathode étaient des hémisphères. On trouve, dans ce cas, que la différence de température entre les isothermes r_0 et r_1 pour un flux de chaleur W est

$$t = \frac{W}{2\pi K}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}\right),$$

où K est la conductivité thermique, supposée constante dans l'intervalle de température t.

En appelant $B = W/2\pi r_0^2$ la brillance du foyer, supposé coïncider avec l'isotherme r_0, on trouve

$$B = Kt\frac{r_1}{r_0(r_1 - r_0)}.$$

On constate qu'elle augmente indéfiniment quand r_0 tend vers o.

Cette expression, sans donner la valeur exacte de la brillance dans les conditions réelles, permet d'en fixer l'ordre de grandeur. On trouve ainsi, dans le cas d'une anticathode de cuivre hémisphérique de rayon 10^{mm}, les brillances suivantes :

3500 W/mm² pour un foyer de $0^{mm},2$ de diamètre,
210 W/mm² » 3^{mm}

On constate ainsi le gain considérable de brillance qu'on réalise quand on réduit le diamètre du foyer. Dans les tubes ordinaires où le foyer est de l'ordre de 1 ou 2^{mm} de diamètre, on réalise une brillance de l'ordre de 70 à 90 W : mm² avec des anticathodes de cuivre en régime continu. Dans le cas de poses instantanées, on atteint des brillances de 200 à 300 W : mm².

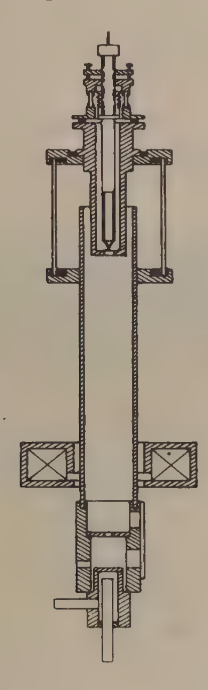
En construisant un tube à rayons X muni d'un dispositif de focalisation du faisceau au moyen de lentilles électroniques (voir figure), j'ai pu réaliser un foyer

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) A. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **117**, 1927, p. 30 et (A), **132**, 1931, p. 646; A. Bouwers, *Zts. techn. Phys.*, **8**, 1927, p. 271; Straumanis, *Zts. Phys.*, **120**, 1942, p. 47; A. Guinier et J. Devaux, *Rev. Scient.*, **81**, 1943, p. 341.

de $0^{mm},2$ de diamètre avec une intensité de 1 mA sous 30 kV, ce qui correspond à une brillance de l'ordre de 475 W : mm². Une anticathode de cuivre, soumise à ce régime, ne se trouve pas marquée. On réalise ainsi un progrès marqué sur



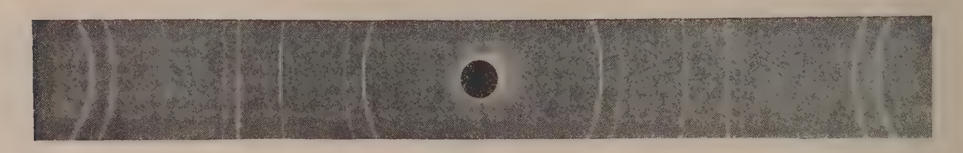
les tubes existants, mais on est loin encore de la limite théorique. Cette brillance pourra certainement être accrue en obtenant une meilleure distribution de la densité du faisceau électronique dans le plan de l'anticathode; en évitant en particulier l'auréole qui entoure les foyers des tubes ordinaires, et pour cela en réduisant les aberrations du systéme électronique. Un diaphragme, placé au voisinage de l'anticathode, tend d'une manière imparfaite à obtenir ce résultat. Mais c'est par une étude rationnelle de la cathode ou plus exactement du canon à électrons qu'on obtiendra un foyer à bord net.

L'adjonction d'un système d'optique électronique présente également un autre intérêt, en augmentant la distance filament anticathode, ce qui permet d'utiliser une anticathode en métal fondu sans que les vapeurs viennent détruire rapidement la cathode.

On pourra ainsi augmenter encore la brillance des sources de rayons X, car l'énergie calorifique sera mieux évacuée à cause du gradient de température plus élevé, d'une part, et des courants de convection dans l'anticathode liquide, d'autre part.

RAYONS X. — *Tube à rayons X à anticathode mobile.*
Note (1) de M. **Adolphe-Jean Rose**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le rendement d'un tube à rayons X est limité par la puissance maximum par unité de surface que peut supporter sans détérioration son anticathode. Cette puissance peut être considérablement augmentée et supportée de façon continue si l'on renouvelle assez rapidement la surface d'impact des électrons, tout en lui conservant un refroidissement efficace. Cette surface d'impact, d'autre part, doit se mouvoir de telle façon que le foyer du tube reste fixe dans



l'espace. La difficulté réside dans l'établissement d'un joint autorisant les déplacements de l'anticathode et assurant en même temps l'étanchéité parfaite du corps du tube. L'utilisation d'un tube métallique souple de 57^{mm} de longueur et 50^{mm} de diamètre suffit à remplir ces conditions.

Dans une expérience préliminaire, en faisant balayer au foyer du tube une surface de 1^{cm^2} (le tube métallique utilisé peut supporter aisément de plus grandes déformations), on a obtenu le spectre d'un fil de cuivre en moins d'une minute dans les conditions suivantes : anticathode de cuivre, fenêtre d'aluminium d'épaisseur $0^{mm},010$, filtre de nickel d'épaisseur $0^{mm},015$, chambre de 180^{mm} de circonférence.

L'encombrement réduit de ce dispositif (qui peut être utilisé également pour la production de rayons X par transmission) permet son adaptation sur tous les tubes (tubes à vide ou tubes scellés) sans en diminuer la maniabilité.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Sur la théorie de l'effet Kerr.*
Note (1) de M. **André Herpin**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'effet Kerr magnétooptique consiste en ceci : si l'on fait réfléchir normalement un faisceau lumineux polarisé rectilignement sur un miroir ferromagnétique aimanté, l'aimantation étant perpendiculaire à la face du miroir, le faisceau réfléchi est polarisé elliptiquement, et le grand axe de l'ellipse a tourné d'un angle α par rapport à la vibration rectiligne incidente. Dès sa découverte, ce phénomène fut relié à l'énorme polarisation rotatoire magnétique des métaux ferromagnétiques.

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(1) Séance du 3 février 1947.

Dans sa théorie des propriétés optiques des métaux, Drude [2] rattachait ces deux effets à l'effet Hall, et fut suivi par la plupart des théoriciens [Voigt [3] par exemple], car cette théorie permettait de retrouver toutes les propriétés de symétrie de l'effet Kerr. Malheureusement cette théorie est peu satisfaisante à bien des points de vue : l'effet Kerr est de même signe pour tous les ferromagnétiques, alors que l'effet Hall du fer est positif, celui du nickel étant négatif. D'autre part le bismuth, dont l'effet Hall est extraordinairement élevé (10^3 fois celui des autres métaux), a une polarisation rotatoire magnétique très petite (elle n'est pas observable) et ne présente pas d'effet Kerr. *L'effet Kerr est donc une propriété caractéristique de l'état ferromagnétique.*

Dans la présente Note, nous voudrions donner une explication, d'ailleurs purement qualitative, de l'effet Kerr, mais totalement indépendante de l'effet Hall. Nous utiliserons le modèle de métal ferromagnétique proposé par Slater [4]. Les atomes ferromagnétiques, comme tous les éléments de transition, possèdent une couche interne non saturée. Il s'agit de la couche $3d$, qui à l'état métallique donne une bande $3d$ assez étroite qui se superpose à la large bande $4s$ des électrons de conduction. Slater a montré que, sous certaines conditions, la bande $3d$ se décompose en deux bandes $3d_+$ et $3d_-$, la première ne contenant que des électrons de spin $s=+1/2$, l'autre des électrons de spin $s=-1/2$, la différence d'énergie entre ces deux bandes étant égale à *l'énergie d'échange* A.

Les propriétés optiques d'un métal (indice et coefficient d'absorption) sont conditionnées par l'existence de bandes d'absorption correspondant au transfert d'un électron d'une bande électronique dans une autre bande. L'étude des règles de sélection montre que les transitions suivantes sont possibles :

$$3d \to 3d \qquad 4s \to 3d \qquad 3d \to 4s.$$

Il leur correspond des bandes d'absorption qui se trouvent, la première dans l'infrarouge, les deux autres dans le voisinage du visible, ce qui explique le très grand pouvoir absorbant des métaux ferromagnétiques.

Les règles de sélection classiques nous donnent l'état de polarisation du photon absorbé : $\Delta m = -1$ correspond à une vibration circulaire gauche, et $\Delta m = +1$ à une vibration circulaire droite. Dans le cas actuel, les orbites étant bloquées, le nombre quantique magnétique m est égal à la projection du spin s suivant oz. On a donc

$$\Delta m = \Delta s.$$

Étant donné que les bandes $3d_+$ et $3d_-$ sont décalées par l'effet d'échange, les bandes d'absorption correspondant à une polarisation circulaire droite

---

(2) *Wied. Ann.*, 42, 1891, p. 666.

(3) *Magnéto und electro-optick*, Leipzig, 1908.

(4) *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 537.

différeront des bandes d'absorption correspondant à une polarisation circulaire gauche, comme le montre le tableau suivant :

Transition.	Δm.	Nombre d'onde.
$3d_+ \rightarrow 3d_-$	-1	$\nu = \nu_0(d \rightarrow d) + A/hc$
$3d_- \rightarrow 3d_+$	$+1$	$\nu = \nu_0(d \rightarrow d) - A/hc$
$3d_+ \rightarrow 4s_-$	-1	$\nu = \nu_0(d \rightarrow s) + A/hc$
$3d_- \rightarrow 4s_+$	$+1$	$\nu = \nu_0(d \rightarrow s)$
$4s_+ \rightarrow 3d_-$	-1	$\nu = \nu_0(s \rightarrow d)$
$4s_- \rightarrow 3d_+$	$+1$	$\nu = \nu_0(s \rightarrow d) - A/hc$

On trouve que, pour le nickel, $A/hc = 250$ cm^{-1} environ.

On en déduit que pour une même longueur d'onde les indices $n_+(\lambda)$ et $n_-(\lambda)$ seront différents, ainsi que les coefficients d'absorption $\varkappa_+(\lambda)$ et $\varkappa_-(\lambda)$. Il en résulte qu'un *ferromagnétique possède du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire, même en l'absence de champ*. Celui-ci n'a pour effet que d'orienter tous les domaines de Weiss dans le même sens. Si de la lumière se réfléchit sur un tel ferromagnétique aimanté, les vibrations circulaires droites et gauches n'auront pas même pouvoir réflecteur, d'où l'ellipticité de la vibration réfléchie correspondant à une incidente rectiligne. D'autre part les retards de phase à la réflexion ne seront pas les mêmes pour les deux composantes circulaires, d'où rotation du plan de polarisation.

EFFET RAMAN. — *Sur la structure du cyclohexane.*

Note de Mlle **Monique Harrand**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure du cyclohexane a été l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales dont Kohlrausch a fait le point [1]. On serait tenté, par analogie avec le benzène, d'attribuer au cycle hexagonal des atomes de carbone une forme *plane*. Mais cette solution n'est pas la seule à considérer, et des cycles hexagonaux *gauches* ont été envisagés; ces derniers ont l'avantage de permettre de conserver aux angles de valence des atomes de carbone la valeur 109°28′ qui confère à l'édifice le maximum de stabilité. On a donc à choisir entre les trois formes suivantes :

1° Forme gauche dite « en baquet », de symétrie C_{2v};

2° Forme gauche dite « en chaise », de symétrie S_{6u};

3° Forme plane, de symétrie D_{6h}.

Les deux dernières formes ont une symétrie élevée; elles possèdent en particulier un centre de symétrie.

La symétrie de chaque forme permet de prévoir le nombre et la polarisation des *raies Raman* qui figureraient dans le spectre de diffusion correspondant à

(1) K. W. F. Kohlrausch et W. Stockmair, *Z. f. Phys. Chem.*, B, **31**, 1936, p. 382; K. W. F. Kohlrausch et H. Witteck, *Z. f. Phys. Chem.*, B, **48**, 1941, p. 177.

chacune d'elles. Les raies de fréquence *inférieure à* 1500 cm^{-1} doivent se répartir ainsi :

Forme.	Vibration C–C. Pol.	Dép.	Vibration C–H. Pol.	Dép.	Total.
Plane D_{6h}	1	2	1	4	8
Chaise S_{6u}	2	2	2	4	10
Baquet C_{2v}	4	8	6	18	36
Monodérivé C_{1h}	9	6	12	11	38

Dans le domaine considéré, le spectre *observé* comprend 10 raies. Ce résultat rend déjà peu probable la forme en baquet. On peut toutefois se demander si des raies trop faibles n'échapperaient pas à l'observation. Or la substitution d'un deutérium D à un hydrogène ($C_6H_{11}D$) fait passer le nombre des raies observées de 10 à 27; les abaissements de fréquence ne pouvant faire passer des raies C-H de la région 2900 cm^{-1} à la région 1500 cm^{-1} par remplacement de H par D, on doit conclure que l'augmentation du nombre des raies provient d'un *abaissement de la symétrie* dû à la substitution : seules les formes plane ou en chaise peuvent en rendre compte. Il faut ajouter que l'intense raie Raman polarisée 802 cm^{-1} *n'a pas son correspondant dans le spectre infrarouge :* il doit donc y avoir un centre de symétrie, autre raison pour éliminer la forme en baquet. Le fait que trois fréquences (1028, 1266, 1445) apparaissent à la fois en Raman et en infrarouge n'est pas une preuve contre les conclusions précédentes, car les oscillations correspondantes peuvent être attribuées aux groupements CH_2; or le couplage des oscillations de ces groupements dans la molécule $(CH_2)_6$ peut être soit symétrique, soit antisymétrique par rapport au centre, sans qu'il en résulte des variations appréciables de la fréquence (couplages faibles).

Il reste donc à choisir entre la forme plane et la forme en chaise : le nombre des raies *polarisées* inférieures à 1500 cm^{-1} doit permettre ce choix.

A. Langseth et B. Bak (²) ayant trouvé 2 raies polarisées (802 et 1156 cm^{-1}) et 6 dépolarisées (384, 425, 1028, 1266, 1345, 1445) adoptent la forme plane. Au contraire, Kohlrausch trouve 3 raies polarisées (384, 802, 1156) et 4 dépolarisées (425, 1028, 1266, 1445), et il admet la forme en chaise.

Nous avons donc mesuré la polarisation de la raie $\Delta\nu = 384$ cm^{-1} sur laquelle ces auteurs se trouvaient en désaccord.

Nos mesures de polarisation ont été faites non seulement sur la raie étudiée, mais aussi sur les autres, et en particulier sur la raie dépolarisée $\Delta\nu = 425$ cm^{-1} pour laquelle nous trouvons $\rho = 0,87$, ce qui vérifie l'exactitude de nos mesures. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Δν.	I.	ρ.	Δν.	I.	ρ.
384	<1	$0,12 \pm 0,05$	1156	1	$0,29 \pm 0,05$
425	<1	$0,87 \pm 0,05$	1266	5	$0,70 \pm 0,1$
802	10	$0,11 \pm 0,05$	1343	1	$0,82 \pm 0,05$
1028	5	$0,87 \pm 0,05$	1445	7	$0,70 \pm 0,1$

(²) *J. of Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 403.

Cette étude montre que la raie $\Delta\nu = 384$ cm^{-1} est *nettement polarisée* : le spectre du cyclohexane, pour les fréquences inférieures à 1500 cm^{-1}, possède donc sûrement 3 raies polarisées : 384, 802 et 1156 cm^{-1} ($\rho = 0,1$; $0,1$; $0,3$). La molécule C_6H_{12} n'a donc pas la symétrie D_{6h} (plan) qui comporte 2 raies polarisées seulement, mais la symétrie S_{6u} (chaise) qui demande 4 raies polarisées; les spectres obtenus n'en montrent que 3, mais la quatrième, qui provient d'une oscillation symétrique des groupements CH_2, peut être pratiquement confondue avec une oscillation dégénérée de ces groupements, ce qui rend sa polarisation difficilement décelable. Des mesures plus précises sont en cours.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Bandes de combinaison et symétrie moléculaire de la molécule de benzène.* Note de M. **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Si l'on admet la symétrie D_{6h} de la molécule de benzène, sur les vingt modes de vibration distincts, sept sont actifs dans le phenomène de diffusion (appartenant aux classes de symétrie E_g^+, E_g^- et A_{1g}) et quatre sont permis dans le phénomène d'absorption (appartenant aux classes de symétrie E_u^- et A_{2u}); aucune fréquence de vibration n'est à la fois active dans les deux phénomènes. Les bandes de combinaison permises dans l'absorption sont celles qui correspondent à des vibrations du type E_u^- et A_{2u}.

Il existe douze combinaisons [1] possibles des modes de vibration donnant des bandes dans l'infrarouge. L'étude ayant porté sur l'absorption du benzène dans l'infrarouge proche (0,8 à 2 microns), les bandes de combinaison observées ont des fréquences qui correspondent à l'addition de la fréquence des différents harmoniques, dont les fondamentaux se trouvent vers 3000 cm^{-1} avec les autres fréquences fondamentales de la molécule de benzène.

Les fréquences fondamentales appartenant aux classes de symétrie A_{1g} à 3061,9 cm^{-1} (Raman), E_g^+ à 3046,8 cm^{-1} (Raman) et E_u^- à 3080 cm^{-1} (infrarouge) peuvent, on le sait, se combiner aux autres fréquences suivant les huit schémas suivants, pour donner des bandes dans la région étudiée :

$A_{1g} + A_{2u}$ (symétrie A_{2u}),	$A_{1g} + E_u^-$ (symétrie E_u^-);
$E_u^- + A_{2g}$ (symétrie E_u^-),	$E_u^- + E_g^-$ (symétrie A_{2u});
$E_u^- + E_g^+$ (symétrie E_u^-),	$E_g^+ + E_u^+$ (symétrie A_{2u});
$E_g^+ + B_{2u}$ (symétrie E_u^-),	$E_g^+ + B_{1u}$ (symétrie E_u^-).

Entre 1,3 et 1,6 micron, le benzène possède, sous une épaisseur de 5^{cm}, environ 20 bandes de combinaison, dont 6 sont particulièrement intenses; elles résultent de la combinaison de la fréquence du premier harmonique à

---

[1] C. R. Bailey, C. R. Ingold, H. C. Poole et C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 4 1946, p. 222.

1,666 μ (6000 cm^{-1}) de la bande fondamentale active dans l'infrarouge à 3080 cm^{-1}, ou du premier harmonique dont les fréquences fondamentales à 3062 cm^{-1} et 3047 cm^{-1} sont actives dans le phénomène Raman, avec les autres fréquences fondamentales. Nous supposerons que ces trois premiers harmoniques ont la fréquence moyenne de 6000 cm^{-1}.

Les six bandes intenses résultent des combinaisons permises suivantes :

$$7\,570\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 1\,570\ cm^{-1} \qquad (E_u^- + E_g^+),$$
$$7\,456\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 1\,456\ cm^{-1} \qquad (E_g^+ + E_u^-)\ \text{ou}\ (A_{1g} + E_u^-),$$
$$7\,185\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 1\,185\ cm^{-1} \qquad (E_u^- + E_g^+),$$
$$7\,030\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 1\,030\ cm^{-1} \qquad (E_g^+ + E_u^-)\ \text{ou}\ (A_{1g} - E_u^-),$$
$$6\,860\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 860\ cm^{-1} \qquad (E_u^- + E_g^-),$$
$$6\,670\ cm^{-1} = 6\,000\ cm^{-1} + 670\ cm^{-1} \qquad (A_{1g} + A_{2u}),$$

Les fréquences fondamentales trouvées expérimentalement, entrant dans ces combinaisons, sont actives dans l'infrarouge (IR) ou dans le phénomène Raman (R).

$$E_g^+ = 1\,584\ cm^{-1}\ (R), \quad 1\,178\ cm^{-1}\ (R),$$
$$E_u^- = 1\,470\ cm^{-1}\ (IR), \quad 1\,033\ cm^{-1}\ (IR),$$
$$A_{2u} = 671\ cm^{-1}\ (IR),$$
$$E_g^- = 850\ cm^{-1}\ (R),$$

Les fréquences des autres bandes de combinaison peuvent être obtenues à partir des fréquences du type E_u, B_{1u}, B_{2u} etc., dont les valeurs sont déterminées indirectement ou par le calcul [2], mais restent incertaines.

Des résultats absolument identiques sont relatifs aux combinaisons avec le deuxième harmonique [3] à 1,14 μ (8770 cm^{-1}).

On observe donc entre chaque harmonique, une suite de bandes de combinaison dont les positions permettent de déterminer certaines fréquences fondamentales de la molécule; les résultats montrent que les combinaisons permises confirment une symétrie D_{6h} de la molécule de benzène.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Un nouvel effet stérique en chimie organique : la polarisation par compression intramoléculaire*. Note [1] de M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les rayons d'action de van der Waals sont beaucoup trop grands pour permettre d'expliquer diverses observations effectuées au cours de recherches sur l'encombrement stérique. Je me bornerai à rappeler ici deux faits particulièrement significatifs : l'existence du dibenzo-3.4,5.6 phénanthrène et la

(2) Herzfeld, Ingold et Poole, *J. Chem. Soc.*, 4, 1946, p. 316; Delaigne-Delay et Lecomte, *J. Phys.*, 7, 1946, p. 33 et suiv.

(3) R. Freymann et A. Naherinac, *J. Phys.*, 5, 1934, p. 75.

(1) Séance du 10 Février 1947.

racémisation de certains biphényles orthosubstitués, optiquement actifs par empêchement de rotation. Ces exemples montrent que des atomes non liés, mais voisins dans l'espace, peuvent, non seulement se croiser au cours d'une rotation intramoléculaire autour d'une simple liaison, mais aussi rester en contact, à des distances qui dépassent à peine l'écartement des noyaux des mêmes atomes directement unis, pourvu que leur rapprochement soit favorisé par la rigidité de liaisons de covalence, de doubles liaisons et de noyaux aromatiques, par l'effet énergétique d'une mésomérie qui tende à imposer une structure plane à certaines portions de la molécule, ou par toute autre action susceptible de mettre en jeu une énergie suffisante pour vaincre les forces répulsives.

En raison de l'origine électronique des principales forces répulsives, il semble légitime d'admettre qu'une contrainte stérique, capable de comprimer les sphères d'encombrement de deux atomes saturés par des liaisons simples ou multiples, modifie par là même l'état de polarisation électrique des liaisons qui unissent ces atomes au reste de leur molécule. *Le sens du phénomène est nécessairement tel qu'il s'oppose à l'augmentation du potentiel répulsif.* En d'autres termes, certains rapprochements d'atomes pourraient être facilités par une polarisation intramoléculaire. Dans la plupart des cas, les forces de répulsion quantiques qui freinent l'interpénétration des nuages électroniques sont beaucoup plus importantes que les actions statiques coulombiennes: l'effet envisagé doit donc se traduire, le plus souvent, par un écartement des fortes densités électroniques. Dans une mesure variable avec la polarisabilité de ses liaisons, chaque atome en contact forcé tend alors à devenir le pôle positif du groupement auquel il appartient: il s'oxyde, ou s'ionise à l'état de cation, plus aisément qu'il ne le ferait dans une molécule sans contrainte stérique.

L'étude des groupements hydrocarbonés à polarité indécise et celle des systèmes mésomères complexes aisément polarisables paraissent justifier ce point de vue. Les faits qui ont permis d'énoncer la règle de Markovnikof ne seraient-ils pas dus, au moins en partie, à une polarisation stérique des doubles liaisons dans le sens $A^+ - B^-$, A désignant l'atome de carbone le plus substitué? Ne conviendrait-il pas également d'envisager l'effet Mills-Nixon comme la manifestation d'un appauvrissement en électrons π dans les régions les plus encombrées d'un système mésomère?

On sait avec quelle facilité le tri α-naphtyl carbinol, le dibenzo-3.4,5.6 phénanthrène et même l'$\alpha\alpha'$-binaphtyle perdent deux atomes d'hydrogène pour donner respectivement un α-naphtyl dibenzofluorénol, un benzopérylène et le pérylène lui-même. La chimie des colorants à multiples noyaux aromatiques condensés fournit de nombreux exemples analogues. Dans ces grosses molécules, l'établissement d'une structure plus ou moins plane est, en quelque sorte, imposé par la mésomérie ou par l'hyperconjugaison et très probablement aussi, dans certains cas, par l'encombrement stérique au voisinage d'un car-

bone central (effet B, *back strain* de H. C. Brown). Mais, tout en favorisant la mésomérie et une diminution de la plupart des potentiels répulsifs intramoléculaires, cette disposition peut, pour des raisons géométriques, nécessiter un rapprochement extrême des noyaux d'un petit nombre d'atomes bien déterminés : c'est précisément en ces points de contact que se manifestent des propriétés réductrices exceptionnelles. Il suffit souvent d'une élévation de température pour entraîner la déshydrogénation : supposons, en effet, que, par suite de l'agitation thermique, un de ces atomes, par exemple un hydrogène en *ortho* par rapport au carbone central du tri α-naphtyl carbinol, soit plaqué contre le carbone *ortho* d'un autre cycle de la même molécule; il devient pôle positif, alors que les densités électroniques augmentent autour de l'hydrogène voisin qui est lié, dans une direction différente, au carbone antagoniste, lui-même polarisé positivement; amorçant une double ionisation, ce mécanisme permet la formation de la liaison C-C internucléaire, en même temps que le départ d'une molécule d'hydrogène libre.

L'acidité des trois groupements méthyle du tri-*o*-tolyl méthane, mise en évidence par Bartlett et Jones en 1942, est vraisemblablement renforcée par une polarisation de même origine. Cette polarisation permet aussi d'expliquer, pour une large part, la stabilité imprévue du radical libre correspondant : elle facilite l'établissement d'une structure sensiblement plane; elle augmente le poids des formules limite hyperconjuguées du type

CH CH CH CH
$Ar_2C^{\cdot}$—C< >CH ⟷ Ar_2C^{-}—C< >CH.
C CH C CH
| |
H^+ CH_2^- H^+ $CH_2^{\cdot}$

Les groupements méthyle polaires donneraient lieu ici à une forte hyperconjugaison, analogue à la mésomérie stabilisatrice qui fait intervenir l'oxygène négativement chargé, dans les métaux-cétyles et dans la semiquinone paramagnétique obtenue par Michaelis en oxydant la durohydroquinone *en milieu alcalin.*

C'est seulement par le calcul que l'on pourra se faire une idée précise de l'importance de ce nouvel effet stérique. Mais, d'ores et déjà, il rend compte qualitativement d'un certain nombre de résultats expérimentaux, difficiles à interpréter au moyen de considérations purement géométriques.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le rôle de l'eau oxygénée dans les processus anodiques.* Note (1) de MM. **Moïse Haïssinsky** et **Maurice Cottin**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Un certain nombre de métaux forment par oxydation électrolytique, dans des conditions déterminées, des dépôts anodiques, appelés peroxydes ou plus

(1) Séance du 10 février 1947.

correctement oxydes supérieurs : PbO_2, MnO_2, PoO_3, peroxydes de Ni, Co, Bi, etc. Certains d'entre eux peuvent être préparés aussi par voie chimique, notamment sous l'action de l'eau oxygénée.

En relation avec nos expériences sur l'influence de l'eau oxygénée sur la préparation électrolytique des percarbonates et des perborates ([2]), il nous a semblé intéressant d'examiner l'effet du même réactif sur la formation de ces peroxydes anodiques. Nous avons effectué les expériences suivantes :

1° *Peroxyde de nickel.* — On a formé le dépôt sur une anode de Pt (comme dans toutes les expériences suivantes, sauf avec Po), en solution borique tamponnée à pH 9,7 et contenant $Ni(OH)_2$ en suspension. L'addition de 3 ou 4 gouttes d'eau oxygénée arrête immédiatement le dépôt et enlève celui déjà formé sur l'anode en le transformant en $Ni(OH)_2$. Si l'électrolyse est prolongée assez longtemps pour que l'eau oxygénée soit détruite, le dépôt recommence à se former.

2° MnO_2. — Le dépôt est formé par électrolyse de $MnSO_3$ en présence d'acétate d'ammonium et d'alcool, à pH 5,2. Le dépôt est dissous rapidement par addition de H_2O_2 et ne réapparaît qu'après la décomposition du réactif.

3° *Peroxyde de cobalt.* — Électrolyse de $CoSO_4$ en solution acétique à pH 6,9. Même action de H_2O_2.

4° *Peroxyde d'argent.* — Le dépôt est obtenu par électrolyse d'acétate d'argent à pH 4,5. Même résultat.

5° PbO_2. — Électrolyse du nitrate de Pb dans HNO_3 0,8 N. Même résultat.

6° PoO_3. — Une solution de 4 u. é. s. de polonite de Na ($6^g,8.10^{-10}$ environ) dans NaOH N est électrolysée pendant une demi-heure avec une anode de Ni, maintenue au potentiel + 0,60 V par rapport à l'électrode de calomel saturée. On constate alors, par des mesures radioactives, que 18,7 % du polonium de la solution se sont déposés sur l'anode et 5 % sur la cathode. On ajoute H_2O_2 et l'on continue pendant une demi-heure l'électrolyse avec les mêmes électrodes actives. La quantité de Po anodique est passée à 10,2 % ; le dépôt cathodique est de 6,7 %.

Rappelons que l'arrêt du dépôt anodique de Po en solution *acide* par addition de H_2O_2 avait été déjà signalé par F. Joliot ([3]). De même, l'arrêt du dépôt du *peroxyde de bismuth* par addition de ce réactif avait été observé par l'un de nous ([4]) tant en solution nitrique acide qu'en solution tartrique alcaline.

La réalisation des mêmes expériences sur les peroxydes 2 à 5 en milieu alcalin est difficile, car l'eau oxygénée réagit ici chimiquement en faisant précipiter un composé peroxydé au sein de la solution.

([2]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 392.

([3]) *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 119.

([4]) M. Haïssinsky et A. Sanielévici, *ibid.*, 36, 1939, p. 54.

L'action inhibitrice de H_2O_2 au cours de l'électrolyse, que les expériences décrites ont mise en évidence, s'explique naturellement par la réduction des peroxydes dans les conditions du milieu indiquées. Elle montre néanmoins que la présence de ce composé dans les conditions normales de leur formation est très peu probable.

L'intérêt principal de ces expériences réside dans l'explication qu'elles donnent de la difficulté de la formation anodique de H_2O_2. Des observations anciennes et récentes ont montré [5], en effet, que les anodes constituées par des métaux nobles tels que Pt, Rh, Au, etc. (et plus encore Pb ou Ni), se recouvrent d'une couche plus ou moins importante d'oxydes supérieurs. Par conséquent, si même les conditions énergétiques à l'anode deviennent favorables à la formation de H_2O_2 (décharge $OH^- = OH + e$; puis $2\,OH = H_2O_2$), les molécules formées sont immédiatement décomposées avec dégagement d'oxygène.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche du rhénium par l'α-benzyldioxime.* Note [1] de Mlle **Suzanne Tribalat**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les composés du rhénium heptavalent donnent naissance en présence de diméthylglyoxime et de chlorure stanneux à un complexe jaune. Cette réaction permet de déceler 10^{γ} de rhénium [2]. J'ai constaté la solubilité de ce complexe dans l'alcool benzylique : il est possible par extraction d'augmenter la sensibilité de la réaction.

L'action des dioximes sur les perrhénates en présence de chlorure stanneux semble un phénomène général. Avec l'α-benzyldioxime en milieu sulfurique 9 à 18 fois normal et à chaud, j'ai observé la formation d'un complexe. Il peut être extrait quantitativement par les alcools amylique et isoamylique ou les acétates correspondants.

La valence du rhénium dans ce complexe est probablement supérieure à (IV) : en effet, une solution de perrhénate réduite à chaud par le chlorure stanneux à la valence (IV) ne donne plus la coloration quand on la chauffe ensuite avec l'α-benzyldioxime en présence d'alcool. Pour obtenir un bon résultat, il faut, avant de réduire le rhénium (VII), ajouter le réactif qui stabilise alors, en faisant entrer dans un complexe, au fur et à mesure de sa formation, une valence du rhénium intermédiaire entre (IV) et (VII). Cette valence se dismuterait en l'absence de réactif.

---

(5) Voir par exemple, Ch. Marie, *Comptes rendus*, **146**, 1908, p. 477; Wöhler, *Z. Elektroch.*, **15**, 1909, p. 769; Butler et Drever, *Trans. Far. Soc.*, **32**, 1936, p. 427.

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) Tougarinoff, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **43**, 1934, p. 111.

Mode opératoire. — Rendre la solution 12 fois normale en acide sulfurique et en prélever 0,5 à 1^{cm^3}. Ajouter 1 à 2^{mg} d'α-benzyldioxime pure, $0^{cm^3},5$ d'alcool isoamylique, 4 gouttes d'une solution fraîchement préparée de chlorure stanneux à 150^g pour 1000^{cm^3} dans l'acide sulfurique 9 N. Chauffer 2 à 3 minutes en agitant au voisinage de l'ébullition. La solution devient jaune, puis rose ou rouge suivant la concentration du rhénium. Ajouter alors 1^{cm^3} d'eau : la couche alcoolique se sépare contenant tout le rhénium. La limite de sensibilité est 0,5 à $0^{\gamma},2$ dans le cas d'une solution de rhénium pur. Pour ces faibles concentrations, il faut en même temps effectuer la réaction sur un témoin ne contenant pas de rhénium. Il peut y avoir en effet une légère décomposition du réactif ou de l'alcool par l'acide sulfurique, ce qui se traduit, par une faible coloration jaune de la couche isoamylique.

En milieu acide chlorhydrique dilué, la réaction est lente si l'acide est concentré; il n'y a pas formation de complexe, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'acide chlorhydrique décompose à chaud l'α-benzyldioxime en benzyle et hydroxylamine.

Le fer et le nickel ne gênent pas. Le cuivre catalyse les réactions de décomposition organique. Les nitrates gênent.

Application à des mélanges molybdène-rhénium. — Le rhénium est souvent présent dans les molybdénites, aussi est-il intéressant d'étudier l'influence du molybdène sur les réactions de détection du rhénium.

Le mode opératoire précédent ne convient plus quand le rapport Mo/Re dépasse 10 ([3]).

Il devient nécessaire de réduire d'abord Mo(VI) à l'état de Mo(V) par le chlorure stanneux dans des conditions d'acidité où Re(VII) ne soit pas réduit. Puis on ajoute le réactif, l'alcool, de nouveau un peu de chlorure stanneux et rend le milieu 16 à 18 fois normal en acide sulfurique pour provoquer la formation du complexe.

Mode opératoire pour les mélanges molybdène-rhénium. — Introduire quelques gouttes de la solution neutre à analyser dans un tube à essai, la quantité de molybdène ne dépassant pas 5^{mg}. Compléter à 1^{cm^3} avec de l'eau. Ajouter $0^{cm^3},1$ d'acide sulfurique 18 fois normal et $0^{cm^3},1$ de chlorure stanneux à 150^g pour 1000^{cm^3} dans l'acide sulfurique 9 fois normal. Chauffer à ébullition 2 ou 3 minutes jusqu'à coloration brun rouge. Il est très important qu'il n'y ait plus de bleu de molybdène. Refroidir, ajouter 1 à 2^{mg} d'α-benzyldioxime, 10 gouttes d'alcool isoamylique, 1 goutte de solution de chlorure stanneux et, en refroidissant, la quantité d'acide sulfurique pur nécessaire pour que le milieu soit environ 16 fois normal. Chauffer ensuite juste au-dessous de l'ébullition pendant 6 à 7 minutes (l'alcool ne doit pas distiller dans l'atmosphère, mais se condenser dans le tube). Refroidir.

Ajouter un volume d'eau égal à deux fois celui de la solution. Agiter. La couche alcoolique est rose en présence de rhénium et reste rose si on l'agite avec de l'eau.

Limite de sensibilité : 5 γ de rhénium en présence de 5000 γ de molybdène

---

([3]) Le tungstène au contraire ne perturbe pas la réaction quand le rapport M_o/R_e est égal à 10000.

par centimètre cube. Quand on atteint cette limite, il est bon d'effectuer en même temps un essai témoin contenant seulement une quantité équivalente de molybdène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Migrations de l'halogène dans les bromocoumarines.* Note (¹) de MM. **Darius Molho** et **Charles Mentzer** présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une récente Communication (²) nous avons pu démontrer la possibilité de bromer la chaîne latérale fixée en position 3 dans certains dérivés coumariniques. Nous avons également remarqué que par action du N-bromosuccinimide sur l'éthyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine, il se forme toujours, à côté du dérivé (I) cherché, de petites quantités de coumarine bromée sur le noyau benzénique (II).

(I). (II).

(III).

Nous venons maintenant de démontrer que la substance (II) s'obtient en partant de (I) par une simple migration du brome de la chaîne latérale au noyau. En effet, il suffit de chauffer (I) en solution dans de l'alcool renfermant de l'éthylate de sodium, pour obtenir le corps (II) avec des rendements presque quantitatifs. La vitesse de la migration dépend de la structure du radical fixé en 3. Ainsi, nous avons noté que la bromoéthyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine se condense avec l'acétylacétate d'éthyle sodé en donnant une molécule complexe ne renfermant plus de brome. Au cours de cette réaction, il se forme toujours environ 50 % du dérivé (II) bromé sur le noyau, ce qui prouve que dans ce cas, la vitesse de la transposition est aussi grande que la vitesse de la condensation avec l'acétylacétate d'éthyle.

Dans les mêmes conditions la (bromo-*n*-propyl)-3 méthyl-4 méthoxy-7

(¹) Séance du 3 février 1946.

(²) *Comptes rendus*, **223**, 1946, pp. 1141-1142.

coumarine subit uniquement la transposition en *n*-propyl-3 méthyl-4 bromo-6 méthoxy-7 coumarine. Dans ce dernier cas, la vitesse de la migration de l'halogène est supérieure à la vitesse de formation de BrNa, et grâce à la présence de l'éthylate de sodium dans le milieu, la transposition est terminée avant même que le corps (III) ait eu le temps de se former en quantités appréciables. Notons que les aptitudes migratrices de l'atome de brome s'observent non seulement dans la série des coumarines, mais également dans d'autres domaines de la chimie organique. Ainsi P. Karrer et H. Schmid ([3]) ont noté une telle migration dans le cas d'un ester cétonique complexe, et Ng. Ph. Buu-Hoï (communication verbale) a observé une transposition analogue dans la série du thiophène.

Partie expérimentale. — La préparation des coumarines bromées s'effectue conformément aux méthodes décrites dans la communication précédente ([1]).

La migration du brome, sous l'influence de l'éthylate de sodium, a lieu dans les conditions suivantes :

3g (1/100 de mol.) de brométhyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine [formule (I)] sont ajoutés à une solution de 0g,3 de sodium dans 15cm³ d'alcool absolu; après chauffage à reflux pendant 8 heures, on verse le mélange dans l'eau et essore le précipité. F (après recristallisation dans l'alcool) 182°. Rt 2g. Ce corps est identique à l'éthyl-3 méthyl-4 bromo-6 méthoxy-7 coumarine (II) que nous avions préparé précédemment ([2]) en faisant agir du brome en solution acétique sur l'éthyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine et dans lequel, d'après nos connaissances antérieures sur la bromuration des coumarines, il y a de fortes présomptions pour la position 6 du brome.

Le même corps s'obtient également au cours de la préparation du méthyl-4 méthoxy-7 (α-acétyl, β-méthyl)-coumarine-propionate d'éthyle-3 en opérant comme il suit : 0g,4 de sodium sont dissous dans 20cm³ d'alcool absolu; on ajoute 3g d'acétylacétate d'éthyle, puis 3g de brométhyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine pulvérisés et chauffe à reflux pendant 8 heures. On chasse l'alcool et verse le résidu dans un excès d'eau. La coumarine bromée sur le noyau est épuisée à l'éther, alors que le produit de condensation avec l'acétylacétate reste en solution aqueuse. La solution éthérée est évaporée et le résidu recristallisé dans l'alcool. Le corps obtenu (F 182°) est identique au corps (II) précédemment décrit.

n (bromo-propyl)-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine $C_{14}H_{15}O_3Br$. — Se prépare par action du N-bromosuccinimide conformément à la technique décrite précédemment ([2]). F 128°; Br tr. 25,2 %; Br calc. 25,7 %.

En faisant bouillir 1/100 de mol. de ce corps pendant 8 heures en présence de 0g,4 de sodium, de 20cm³ d'alcool absolu et de 3g d'acétylacétate d'éthyle, il se forme uniquement de la *n*-propyl-3 méthyl-4 bromo-6 méthoxy-7 coumarine (F 160°), identique au dérivé obtenu par bromuration au brome de la n-propyl-3 méthyl-4 méthoxy-7 coumarine.

([3]) *Helv. chim. Acta*, **29**, 1946, p. 577.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Clivage et migration du radical cyclopentyle au cours des réactions de cyclisation de quelques dérivés du phénylcyclopentane.* Note [1] de MM. **Paul Cagniant** et **Antonin Deluzarche**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous [2] a mis en évidence qu'au cours des réactions de Friedel et Crafts, en présence de Cl_3Al comme catalyseur et en milieu benzénique, certains dérivés du phénylcyclohexane subissent des phénomènes de transport du radical cyclohexyle qui est *accepté* par le benzène. Dans le présent travail nous avons étendu cette étude à quelques dérivés du phénylcyclopentane (I) et mis en évidence le clivage partiel du radical cyclopentyle dans la cyclisation, en milieu benzénique et avec Cl_3Al comme catalyseur, des chlorures des acides β-(cyclopentyl-4)-phénylpropionique (VI), γ-(cyclopentyl-4)-phénylbutyrique (IX) et δ-(cyclopentyl-4)-phénylvalérique (XI). On obtient, en effet, dans ces réactions, à côté des cétones cycliques attendues, cyclopentyl-6 indanone-1 (XIII), cyclopentyl-7 tétralone-1 (XIV) et cyclopentyl-8 benzosubérone-1 (XV), un peu des cétones non cyclopentylées correspondantes, indanone, tétralone, benzosubérone et du phénylcyclopentane.

Pour préparer l'acide (VI), nous avons condensé le magnésien du *p*-bromophénylcyclopentane (II) avec l'oxyde d'éthylène et obtenu l'alcool β-*p*-cyclopenthyl-phényléthylique (III). Le bromure (IV) de cet alcool est transformé par KCN en nitrile (V) qui est facilement saponifié en l'acide désiré. Nous accédons à l'acide (IX) d'une part, par synthèse malonique à partir du même bromure (IV) et, d'autre part, par condensation de Friedel et Crafts de (I) avec le chlorure ester méthylique de l'acide succinique, saponification de l'ester (VII) en acide β-*p*-cyclopentylbenzoylpropionique (VIII) et réduction selon Clemmensen de cet acide. De même, avec le chlorure-ester éthylique de l'acide glutarique, nous obtenons l'ester (X) de l'acide γ-*p*-cyclopentylbenzoylbutyrique, dont l'acide correspondant est réduit en (XII).

(I) R = H,
(II) R = Br,
(III) $R = CH_2.CH_2OH$,
(IV) $R = CH_2.CH_2Br$,
(V) $R = CH_2.CH_2CN$,
(VI) $R = (CH_2)_2.CO_2H$,
(VII) $R = CO.(CH_2)_2.CO_2CH_3$,
(VIII) $R = CO.(CH_2)_2.CO_2H$,
(IX) $R = (CH_2)_3.CO_2H$,
(X) $R = CO.(CH_2)_3.CO_2C_2H_5$,
(XI) $R = (CH_2)_4.CO_2H$,
(XII) R = CHO.

(XIII) (XIV) (XV)

[1] Séance du 3 février 1947.

[2] Buu-Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **11**, 1944, p. 127.

Par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien de (II), nous avons préparé l'aldéhyde *p*-cyclopentylbenzoïque (XII).

Partie expérimentale [3]. — (II) se prépare facilement par bromuration de (I), selon les indications de R. D. Kleene [4]. Alcool (III), $C_{13}H_{18}O$, $É_{15}$ 169-170°, n_D^{20} 1,5449, d_4^{15} 1,0347, liquide assez visqueux d'odeur agréable, mais peu accentuée; phényluréthane, $C_{20}H_{23}O_2N$, F 120°, belles paillettes incolores (alcool). Bromure (IV), $C_{13}H_{17}Br$, obtenu par action de PBr_3 sur (III) en solution chloroformique, $É_{13}$ 170-172°, liquide d'odeur caractéristique. Nitrile (V), $C_{14}H_{17}N$, $É_{15}$ 186-187°, liquide d'odeur assez agréable, saponifié en acide (VI), $C_{14}H_{18}O_2$, $É_{11}$ 221°, F 116-117°, poudre incolore, très soluble dans le benzène et l'alcool; amide correspondant, $C_{14}H_{19}ON$, F 166-167°, paillettes brillantes incolores (benzène). Cyclopentyl-6 indanone-1 (XIII), $C_{14}H_{16}O$, $É_{13}$ 187-188°, n_D^{18} 1,5276, d_4^{15} 1,0922, liquide ne cristallisant pas; on obtient comme produits de clivage un peu de phénylcyclopentane E_{13} 95-100° et d'indanone-α, $É_{13}$ 130-145°, caractérisée par sa semicarbazone F 223-235°. Semicarbazone de (XIII), $C_{15}H_{19}ON_3$, F instantané 241-242°, cristaux incolores.

Ester (VII), $C_{16}H_{20}O_3$, $E_{13,5}$ 228-230°; acide correspondant (VIII) $C_{15}H_{18}O_3$, F 128°, cristaux incolores (benzène). Acide (IX), $C_{15}H_{20}O_2$, $É_{13,5}$ 228-230°, F 32°, paillettes incolores (éther de pétrole); amide correspondant, $C_{15}H_{21}ON$, F 132-133°, petites aiguilles incolores (benzène). Cyclopentyl-7 tétralone-1 (XIV), $C_{15}H_{18}O$, $É_{14}$ 199-200°, F 28-29°, n_D^{18} 1,5691, d_4^{15} 1,0814 paillettes incolores (éther de pétrole), d'odeur peu agréable; on caractérise comme sous-produits de la réaction un peu de phénylcyclopentane et de tétralone-α (semicarbazone F 216-217°). Semicarbazone de (XIV), $C_{16}H_{21}ON_3$, F instantané 234°.

Ester (X), $C_{18}H_{24}O_3$, $É_{14}$ 245-247°, liquide légèrement visqueux; acide correspondant, $C_{16}H_{20}O_3$, petites paillettes incolores très solubles dans l'alcool, F 140° (benzène + éther de pétrole). Acide (XI), $C_{16}H_{22}O_2$, $É_{14,5}$ 252-253°, F 97°, cristaux incolores (éther de pétrole); amide correspondant, $C_{16}H_{23}ON$, F 143° (benzène + éther de pétrole). Cyclopentyl-8 benzosubérone-1 (XV) $C_{16}H_{20}O$, $É_{13,5}$ 205-210°, F 57-58°, paillettes incolores (éther de pétrole). Dans les produits de tête, obtenus en très petite quantité, nous n'avons pu caractériser ni le phénylcyclopentane, ni la benzosubérone-α. Semicarbazone de (XV), $C_{17}H_{23}ON_3$, F instantané 199°, paillettes incolores (alcool). Aldéhyde (XII), $C_{12}H_{14}O$, $É_{14}$ 149-150°, n_D^{18} 1,5578, d_4^{18} 1,0491, liquide d'odeur agréable; semicarbazone, $C_{13}H_{17}ON_3$, F inst. 230°.

Des recherches parallèles sur le phénylcycloheptane et sur les phénylcyclanes supérieurs sont en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcools-γ éthyléniques : le nonène-4 ol-1.* Note [1] de MM. **Raymond Paul** et **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'ester acétique du nonène-4 ol-1 a déjà été obtenu dans l'action de l'anhydride acétique sur le butyl-2 tétrahydropyranne [2]. Malheureusement, il

---

[3] Un mémoire détaillé paraîtra au *Bull. Soc. Chim.*

[4] *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2883.

[1] Séance du 10 février 1947.

[2] R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, pp. 1169 et 1171.

est alors accompagné de son isomère, l'acétate du nonène-5 ol-1 dont il est très difficile de le séparer, si bien qu'il ne peut guère être utilisé pour la préparation du nonène-4 ol-1 pur.

Pour parvenir à cet alcool, nous avons d'abord tenté d'appliquer à l'époxy-1.4 nonanol-5 la suite de réactions qui a permis à l'un de nous de passer avec un très bon rendement de l'alcool tétrahydrofurfurylique au pentène-4 ol-1 ([3]), ([4]), ([5]). Mais l'hydroxyle de l'époxy-1.4 nonanol-5, fort peu mobile, ne se laisse pas remplacer facilement par un atome d'halogène. Le tribromure de phosphore ne conduit qu'à un *époxy*-1.4 *bromo*-5 *nonane* ($\acute{E}_{23}$ 141-143°) impur avec un rendement de 35 % seulement. Le chlorure de thionyle réagit encore bien moins. Avec le pentachlorure de phosphore, l'*époxy*-1.4 *chloro*-5 *nonane* ($\acute{E}_{22}$ 111-113°) se forme avec un rendement médiocre (20 %).

Ce dernier composé a été traité cependant par le sodium en milieu éthéré.

$$\underbrace{C_4H_9-CHCl-CH-CH_2-CH_2-CH_2}_{O} + 2\,Na$$

$$\rightarrow ClNa + C_4H_9-CH=CH(CH_2)_3-ONa \xrightarrow{OH_2} C_4H_9-CH=CH-(CH_2)_3OH$$

Le nonène-4 ol-1 ainsi formé (rendement 65 %) n'a pu être isolé à l'état de pureté, mais il a été caractérisé d'une façon certaine par sa transformation en allophanate fusible à 149°.

Devant cet échec partiel, nous avons étudié une autre synthèse à partir, non plus de l'époxy-1.4 chloro-5 nonane, mais de son isomère, l'*époxy*-1.5 *chloro*-4 *nonane* qu'on prépare avec un rendement de 70 % par condensation du dichloro-2.3 tétrahydropyranne avec le chlorure de butylmagnésium ([8]).

Soumis à l'action d'un alliage potassium-sodium dans les conditions indiquées à propos du pentène-4 ol-1 ([4]), ce composé nous a donné, avec un rendement de 85 %, l'alcool éthylénique cherché,

$$\underbrace{C_4H_9-CH-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2}_{O} + 2\,Na$$

$$\rightarrow ClNa + C_4H_9-CH=CH(CH_2)_3ONa \xrightarrow{OH_2} C_4H_9-CH=CH(CH_2)_3-OH$$

Le *nonène*-4 *ol*-1 est un liquide incolore, peu mobile, bouillant à 113°,5 sous 18mm (N_D^{18} 1,4494; D_4^{18} 0,843; C % 76,05; H % 13,0). Son odeur grasse rappelle celle du nonanol, mais sa note est plus intense et plus fine.

Son *allophanate*, préparé selon Béhal ([6]) fond à 149°,5 (N % 12,5) et son ester *dinitro*-3.5 *benzoïque* à 33° (N % 8,60). L'*ester acétique* du nonène-4 ol-1

([3]) R. PAUL, *ibid.*, **2**, 1935, p. 745.
([4]) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, **10**, 1943, p. 484.
([5]) *Org. Syntheses*, **25**, 1945, p. 84.
([6]) *Bull. Soc. Chim.*, **25**, 1919, p. 473.
([7]) KOMORI et UENO, *Bull. Soc. Chim. Japon*, **12**, 1937, p. 226.

($É_{16}$ 111-112°; D_4^{18} 0,883; N_D^{18} 1,4368; CH_3CO_2 % 31,85) possède une odeur agréable, rappelant celle de l'heptyne-carbonate de méthyle. L'odeur de l'*ester propionique* ($É_9$ 120-121°; D_4^{18} 0,882; N_D^{18} 1,4386; $CH_3CH_2CO_2$ % 36,38) est beaucoup moins prononcée.

Le *chloro*-1 *nonène*-4 a été obtenu avec un rendement de 50 % par action du chlorure de thionyle sur un mélange équimoléculaire de nonénol et de pyridine; il bout à 102° sous 28mm (D_4^7 0,897; N_D^7 1,458). Le *bromo*-1 *nonène*-4 a été également obtenu avec un rendement de 50 % selon la technique de Bouis [9]. Il bout à 112° sous 23mm (N_D^{10} 1,478; D_4^{10} 1,12; Br % 39,45). Ce bromure donne un dérivé magnésien normal qui réagit sur l'anhydride carbonique pour donner le *décène*-5 *oïque* (E_{12} 153°), isomère de l'acide obtusilique déjà décrit par Komori et Ueno [7].

Distillé sous une pression de 40mm en présence de 12 % de son poids d'acide sulfurique concentré, le nonène-4 ol-1 s'isomérise en un époxyde bouillant à 178-179° sous une pression normale, qui a été identifié avec l'amyl-2 tétrahydrofuranne ou époxy-1.4 nonane.

$$C_4H_9-CH=CH(CH_2)_3OH \rightarrow C_4H_9-CH_2-\underbrace{CH-CH_2-CH_2-CH_2}_{O}.$$

Dans cette réaction, le nonène-4 ol-1 se comporte donc comme le pentène-4 ol-1 puisque sa cyclisation engendre un cycle tétrahydrofurannique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des amines non tertiaires avec les cétones α-α'-diacétyléniques.* Note de Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note [1] j'ai montré que l'heptadiyne-2-5 one-4: $CH_3-C\equiv C-CO-C\equiv C-CH_3$, se condense avec l'ammoniaque et avec les amines primaires pour engendrer des γ-lutidones. Une étude plus précise de la réaction m'avait permis d'entrevoir des dérivés intermédiaires cristallisables tout au moins dans le cas de l'ammoniaque et de la monométhylamine. L'aniline, comme je l'ai signalé, ne donne à froid aucune réaction apparente, mais il n'est pas exclu d'envisager également dans ce cas la formation d'un intermédiaire, car la solution de la cétone dans l'aniline est inodore et ne laisse plus cristalliser la cétone par évaporation. Il est possible qu'il s'agisse d'un corps liquide ou difficilement cristallisable.

J'ai songé à généraliser la réaction précédemment décrite aux homologues de la cétone diacétylénique, en m'adressant à la diphényl-1.5 pentadiyne-1.4 one-3 (bisphénéthynyl cétone) $C_6H_5-C\equiv C-CO-C\equiv C-C_6H_5$, facilement accessible par un processus parallèle. Cette cétone se combine, soit à froid, soit en tous cas au-dessous de 50° en solution alcoolique, avec

(8) R. Paul, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 122.
(9) *Ann. de Chimie*, 9, 1928, p. 412.
(1) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 793.

l'ammoniaque et un très grand nombre d'amines primaires ou secondaires, grasses ou aromatiques ou cycliques. Il en résulte des composés fortement colorés en jaune, en général peu solubles dans l'alcool et trés bien cristallisés. Dans le cas de l'aniline, le dérivé est jaune d'or; il fond à 143° au bloc Maquenne. Si l'on chauffe le corps fondu jusque vers 160° il recristallise presque entièrement, et du solide ainsi obtenu on peut extraire d'une part des cristaux sensiblement incolores fondant à 280°, peu solubles dans le benzène, trés solubles dans l'alcool, et des cristaux rouges fondant à 198° assez solubles dans le benzène et très peu solubles dans l'alcool. La même transformation peut être réalisée par une ébullition prolongée de la substance jaune dans le xylène commercial. Par refroidissement on obtient, selon les concentrations, ou bien uniquement les cristaux incolores, ou bien un mélange des deux sortes de cristaux. Le corps incolore fournit un chlorhydrate et se montre identique à la N-α-α'-triphénylpyridone.

Le corps jaune et le corps rouge sont deux isomères de cette pyridone. La transformation se fait par deux réactions concurrentes et non consécutives, car la pyridone ne peut être transformée en corps rouge ni le corps rouge en pyridone par un chauffage plus prolongé.

On doit considérer le corps jaune comme le produit de fixation de l'aniline sur une triple liaison de la cétone de départ. En effet la phénylphénéthynyl cétone $C_6H_5-C\equiv C-CO-C_6H_5$ donne dans les mêmes conditions un composé jaune fondant à 103° et correspondant au corps fondant à 143°. Ce dernier ne subit aucune transformation thermique.

Les corps jaunes dérivant d'amines secondaires ne subissent pas non plus de transformations thermiques. Par contre, les dérivés jaunes de l'ammoniaque et des amines primaires se comportent comme celui de l'aniline engendrant des pyridones dont certaines déjà décrites ont pu être identifiées et des composés rouges dont la couleur varie de l'orangé au grenat.

L'oxydation permanganique des corps jaunes fournit de l'acide benzoïque, un benzamide et un acide très soluble dans l'eau réduisant le nitrate d'argent ammoniacal. Celle des corps rouges fournit un benzamide, de l'acide benzoïque, de l'acide carbonique et de l'acide orthophtalique.

Les formules de constitution les plus probables semblent donc être les suivantes :

$C_6H_5-C(NH-R)=CH-CO-C\equiv C-C_6H_5$

Corps jaune.

Corps rouge.

Toutefois le fait que les corps jaunes dérivés des amines secondaires n'ont pu donner jusqu'ici de composés rouges n'est pas directement mis en évidence par cette formule qui demande à être confirmée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les nitriles et amines dérivés des acides oléique et érucique.* Note de MM. **Georges Reutenauer** et **Charles Paquot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons récemment [1], [2] mis au point une technique simple de laboratoire permettant d'obtenir avec d'excellents rendements les nitriles et les amines dérivés des acides gras saturés à longue chaîne. Les nitriles sont préparés, selon une méthode dérivant de celle de Ralston, par action de l'ammoniac gazeux anhydre sur l'acide gras liquide, à une température variant entre 250 et 350°, et les amines par hydrogénation catalytique des nitriles ainsi obtenus, en présence de nickel Raney, et en solution dans l'alcool méthylique saturé d'ammoniac.

Nous avons cherché à étendre cette préparation aux acides gras monoéthyléniques les plus courants : acide oléique et acide érucique. En effet, quoique de structure simple, les nitriles et amines dérivés de ces deux acides sont assez mal connus, la littérature se rapportant à ces corps étant principalement composée de brevets peu explicites.

Nitrile oléique $C_{18}H_{33}N$. — Nous avons utilisé pour préparer les nitriles éthyléniques une technique identique à celle décrite précédemment. L'acide oléique étant liquide à la température ambiante, le reflux vers le ballon à réaction de la fraction qui a été entraînée par le courant gazeux d'ammoniac ne souffre aucune difficulté.

L'étude de la réaction en fonction de la température montre que la formation de nitrile est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais qu'en même temps la proportion de produits secondaires, à point d'ébullition plus élevé, croît notablement. L'étude de ceux-ci montre en particulier que, dans les conditions expérimentales utilisées, il n'y a pas réaction de l'ammoniac sur la double liaison. Pour avoir en un temps qui ne soit pas exagéré un bon rendement en nitrile (75-80 %), il faut opérer entre 280 et 300°. Ce rendement est calculé à partir du nitrile pur obtenu après redistillation.

Les principales constantes physiques du nitrile oléique sont : Eb_{760} 336°; Eb_{12} 204°; d_{17}^{17} 0,848; n_D^{20} 1,466. Viscosité : η_{18} 0,1038; η_{56} 0,0377, η_{80} 0,02435. Indice d'iode : 95 (Th 96,5); azote : 5,35 % (Th 5,33 %).

Nitrile érucique $C_{22}H_{41}N$. — Pour le nitrile érucique, comme pour le nitrile oléique, l'élévation de la température de préparation entraîne un fort accrois-

---

(1) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 578.

(2) *Industries des corps gras*, 2, 1946, p. 336.

sement de la quantité de produits secondaires. D'autre part la réaction a un excellent rendement à une température modérée. Aussi il est préférable de préparer celui-ci vers 280°. Le rendement atteint alors 85 %.

Les principales constantes physiques du nitrile érucique sont : Eb_{13} 238-240°; d_{12}^{12} 0,849; n_D^{20} 1,4603. Indice d'iode : 77,5 (Th 79,5); azote : 4,31 % (Th 4,3 %).

Amine oléique $C_{18}H_{37}N$. — Contrairement à ce que nous avons observé pour les nitriles saturés, l'hydrogénation du nitrile oléique, à la pression atmosphérique, en solution dans l'alcool méthylique saturé d'ammoniac, est très lente et partielle, même en présence de quantités considérables de catalyseur allant jusqu'à 25 %. Par contre l'hydrogénation en milieu hydroalcoolique (1/1) alcalinisé par la soude marche très bien. La question d'alcalinité du milieu intervient nettement; en effet, la vitesse d'hydrogénation passe du simple au double quand la teneur en soude passe de 25 à 100 % du poids de nitrile. Une teneur supérieure à 100 % n'accroît plus de façon nette la vitesse d'hydrogénation. Il convient donc d'employer un poids de soude environ égal à celui du nitrile à hydrogéner.

L'élévation de la température favorise nettement la réaction d'hydrogénation, le seuil se plaçant vers 40°. Une bonne température d'hydrogénation est de l'ordre de 60°.

Il y a lieu d'employer de fortes quantités de catalyseur, 5 à 10 %. Avec un nickel Raney très divisé et de préparation récente on obtient un rendement en amine primaire redistillée de l'ordre de 90 %, celle-ci ayant les caractéristiques suivantes : $Éb_{11}$ 199°; indice d'iode : 95 (Th 95,5); azote : 5,30 % (Th 5,25 %).

Notons que cette hydrogénation ne touche pas la double liaison carbone-carbone.

Amine érucique $C_{22}H_{45}N$. — Les constatations faites pour la préparation de l'amine oléique s'appliquent identiquement pour l'amine érucique, celle-ci ayant les propriétés suivantes : $Éb_{12}$ 231°; indice d'iode : 77 (Th 78,5); azote : 4,30 % (Th 4,33 %).

Notons que dans toutes les mesures d'indice d'iode faites, le résultat expérimental est légèrement inférieur au résultat théorique, ce qui s'explique par la présence de très faibles quantités d'acides gras saturés dans l'acide gras éthylénique de départ.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du soufre sur l'anéthol*. Note (¹) de MM. **Ollivier Gaudin** et **René Pottier**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action du soufre sur l'anéthol a été fort peu étudiée. Manseau (²) recommande l'anéthol comme un excellent réactif du soufre : les deux corps

(¹) Séance du 10 février 1947.

(²) *Bull. Tr. Pharm. Bordeaux*; 60, 1922, pp. 115-117.

réagissent en effet à chaud avec dégagement d'hydrogène sulfuré, facile à caractériser; l'auteur ajoute qu'il se forme, par refroidissement, un bisulfure d'anéthol qui cristallise en aiguilles prismatiques, mais disparaît si l'on prolonge le chauffage. Il traduit la réaction par la formule

$$C_{10}H_{12}O + 3S = C_{10}H_{10}OS_2 + SH_2.$$

Manseau signale que d'autres propylphénols donnent qualitativement les mêmes résultats.

Bottcher ([3]) indique que l'anéthol réagit vivement sur le soufre à une température comprise entre 190° et 230°, mais ne donne aucune indication précise sur les corps qu'il prétend avoir isolés.

Dès 1938, nous avons entrepris l'étude de la composition chimique des produits formés par action du soufre sur des substances possédant une ou plusieurs liaisons éthyléniques. Nos recherches, interrompues par la guerre, ont été reprises depuis, et nous ont conduits aux résultats suivants dans le cas particulier de l'anéthol

Le soufre agit sur l'anéthol aux environs de 200° pour donner, entre autres produits, les deux dérivés soufrés suivants : 1° Un corps cristallisé en aiguilles jaune orangé F 108°,5 et de formule brute $C_{10}H_8OS_3$ (I); 2° un corps cristallisé en lamelles incolores F 169°, de formule brute $C_{20}H_{20}O_2S$ (II).

Il ne sera question ici que du premier de ces corps (I), que nous appelons provisoirement *trithioanéthol*.

Préparation de (I). — On fait agir le soufre (5 atomes) sur l'anéthol (1^{mol}) aux environs de 200° pendant une heure. Par cristallisation fractionnée dans l'acétone, on obtient un mélange de (I) et de (II). On purifie (I) par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles colorées en jaune orangé, plus ou moins rouges suivant leur grosseur, et fondant à 108°,5 (Maquenne). Le trithioanéthol, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans les solvants organiques, en particulier dans le benzène et l'acétone. Il possède une saveur d'abord amère, puis douceâtre.

Analyse de (I) : Calculé (pour $C_{10}H_8OS_3$) % : C 49,96; H 3,36; S 40,02. Trouvé % : C 49,88, 50,02; H 3,21, 3,28; S 40,20.

Pour le poids moléculaire, la méthode de Rast a donné la valeur 252 (théorie : 240,3).

Constitution de (I) : La fonction méthoxy de l'anéthol est conservée dans le produit (I) : Indice de méthoxyle : calculé 12,9; trouvé 12,6, 12,4. Le soufre se trouve uniquement dans la chaîne latérale. En effet l'oxydation de (I), par l'acide nitrique ou par le perhydrol, donne de l'acide anisique. La formule de (I) contient donc un radical *p*-méthoxyphénil et peut s'écrire

$$CH_3O - C_6H_4 - C_3HS_3.$$

([3]) Brevets français **871802** (29 avril 1941); **52793** (12 mars 1943).

Nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune mention de radicaux de formule $-C_3HS_3$. La structure de ce groupe sulfuré fera l'objet d'une communication ultérieure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre les noyaux pyridique et pyrrolique.* Note ([1]) de M. **Jean Ploquin**, présentée par M. Paul Pascal.

Ciamician et ses collaborateurs ([2]) et ([3]) ont réalisé le passage du noyau pyrrolique au noyau pyridique en chauffant du pyrrole potassique avec de l'iodure de méthylène ou avec du chloroforme en présence de potasse. Le premier cas revient à chauffer du N-méthylpyrrolle et fournit la pyridine même; le second donne l'α-chloropyridine. Cette méthode générale s'applique aux dérivés du pyrrole, indole compris. Dans la synthèse des pyridines par passage d'acétylène et d'ammoniac sur alumine ou oxydes analogues chauffés vers 350°-450°, il se forme également du pyrrole, surtout en présence de Fe_2O_3 ([4]), ([5]).

Le passage inverse a été réalisé par Bénary ([6]) à partir de dérivés de la dihydropyridine

CH_2-CN ; C_2H_5OCO- ; $-CO_2C_2H_5$; CH_3- ; $-CH_3$; NH → $CH-CH_2-CN$; C_2H_5OCO-C ; $C-CO_2C_2H_5$; CH_3-C ; $C-CH_3$; OH ; NH_2

→ CH_3- ; $-CH_2-CN$; NH $+ 2CO_2 + 3C_2H_5OH$

J'ai pu réaliser le passage direct de la pyridine au noyau pyrrolique, expliquant du même coup les observations de Tschitschibabine.

La pyridine distille lentement (1 goutte en 2 ou 3 secondes) à 115° et passe sur un catalyseur chauffé électriquement. Les vapeurs sont condensées dans un ballon; les gaz barbotent dans une solution acide et sont recueillis.

Sur alumine à 400° ± 25°, les gaz renferment un carbure acétylénique vrai (acétylure cuivreux jaune orangé, puis violet), et de l'hydrogène. Le barbotage en solution acide retient de la méthylamine et de l'ammoniac. Le condensat sent fortement ces mêmes

---

([1]) Séance du 10 février 1947.

([2]) *Gazz. Chim. Ital.*, **11**, 1881, p. 300, et **12**, 1882, p. 211; *Ber.*, **15**, 1882, p. 1172.

([3]) *Gazz. Chim. Ital.*, **15**, 1885, p. 186, et **17**, 3887, p. 11; *Ber.*, **20**, 1887, p. 191.

([4]) Tschitschibabine, *J. Soc. phys. chim. Russe*, **47**, 1915, p. 703. Voir aussi : Meyer et Tanzen, *Ber.*, **46**, 1913, p. 3183; Schneider Boch et Hausser, *Ber.*, **70**, 1937, p. 425.

([5]) *Ber.*, **211**, 1888, p. 3249, et **27**, 1894, p. 476.

([6]) *Ber.*, **55**, 1920, 213.

produits et la pyridine. De couleur jaune verdâtre, il manifeste une fluorescence bleue et donne à la distillation :

A 106° une faible fraction sentant successivement la pipéridine, la pyridine et le pyrrole par évaporation. Les réactions des pyrroles non substitués en α sont nettes (Ehrlich, xanthydrol, rouge de pyrrole). La pipéridine n'a pu être identifiée, vu le peu de produit obtenu. A 110–112° les réactions du pyrrole sont encore plus nettes. La fraction principale (90 %) passe à 114,5-115° (pyridine non décomposée, avec un peu de dérivés pyrroliques précipitables au xanthydrol). Le résidu (2^{cm^3}) bout vers 125-130° et présente les réactions du pyrrole. L'alumine est fortement charbonnée.

En opérant à 500° ou au-dessus, le résidu de distillation sent l'indole et après évaporation dans un verre de montre donne aisément la coloration violette avec le réactif d'Ehrlich et rose avec le nitrososulfurique.

Pour un temps de contact de 5 à 6 secondes à 350°, 0,2 % de la pyridine sont transformés en pyrroles précipitant au xanthydrol.

Sur colcothar (calciné à 650°) à 350°, résultats analogues, mais on obtient un peu de cyanure d'ammonium; pas de fluorescence avant 450°, très faible au-dessus; l'indole n'a pu être mis en évidence qu'à 450-500°. A 500-550° il se forme surtout du cyanure d'ammonium et l'odeur de CNH se perçoit. Les réactions du pyrrole sont faiblement positives et seulement sur la fraction 115-125° et le résidu. Charbonnement intense.

Sur charbon de cornue, dont on assimile l'action à celle du charbon formé dans les réactions précédentes et les synthèses de Tschitschibabine, on n'observe entre 350 et 550° aucune fluorescence du condensat, pas de précipité d'acétylure cuivreux, très peu de bases volatiles, pas d'indole. Le distillat passe presque entièrement à 115°, les queues de distillation ne donnant qu'une faible coloration rouge avec le réactif d'Ehrlich. A 550° on observe un peu de cyanure d'ammonium qui semble être le résultat de la pyrolise de la pyridine à cette température même sans catalyseur. Donc le charbon paralyse le catalyseur dans les synthèses de la pyridine uniquement par rôle passif; il peut même, peut-être, favoriser la formation de pyridine.

On peut interpréter ces réactions par migration des H_3 et H_4 en 1 et 6 et rupture du noyau; il se forme du diacétylène et de la méthanimine, instable dans ces conditions, surtout en présence d'hydrogène; des expériences ultérieures fixeront sur sa décomposition en bases volatiles :

N → C, HC, C, H_2C, CH, NH → C, HC, C, H_2C, CH, NH

+ NH_3 → NH + → NH

+ N (Hontsch) + → Acridine dont la fluorescence est analogue à celle du liquide condensé

En outre, sous l'action de l'hydrogène produit dans une pyrolyse plus avancée, la pyridine agissant sous les deux formes K_1, K_2 donne les α et N-méthyl-pyrroles qui peuvent ensuite se déméthyler :

K_1 (N) $\xrightarrow{H_2}$ CH, HC, CH_2, HC, CH_2, N $\rightarrow$ $N-CH_3$ $\rightarrow$ NH

K_2 (N) $\rightarrow$ CH, HC, CH, HC, CH_2, NH $\rightarrow$ $-CH_3$, NH $\rightarrow$ NH

En conclusion, le passage direct entre la pyridine et le pyrrole peut se faire dans les deux sens.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'acétonitrile dans la condensation catalytique de l'acétylène et de l'ammoniac.* Note de MM. **Jean Amiel** et **Gérard Nomine**, présentée par M. Paul Pascal.

La condensation de l'acétylène avec l'ammoniac en phase gazeuse, à chaud, a été étudiée primitivement par Dewar ([1]) et par R. Meyer ([2]) qui, opérant sans catalyseur, obtenaient des bases azotées, des hydrocarbures aromatiques et un peu de benzonitrile. En ajoutant des catalyseurs, Tschitschibabine ([3]) prépara ainsi des bases pyridiques et Schneider ([4]) du pyrrole. Ces chimistes insistent sur l'importance de la formation transitoire d'aldhéhydate d'ammoniac. Ce sous-produit, qui à ces températures se transforme en éthane-imine (ou éthylidène-imine), jouerait le rôle d'intermédiaire dans la synthèse du pyrrole et des bases pyridiques. Sa formation serait due à des traces d'eau qui réagiraient sur l'acétylène en donnant de l'éthanal :

$$C_2H_2 + OH_2 \rightarrow CH_3-CHO\,; \qquad CH_3-CHO + NH_3 \rightarrow CH_3-CH=NH + OH_2.$$

Tschitschibabine avait d'ailleurs montré la vraisemblance de cette interprétation en préparant les mêmes bases pyridiques et le pyrrole par condensation catalytique de l'éthanal avec le gaz ammoniac.

La formation de nitriles aliphatiques par condensation de l'acétylène avec l'ammoniac n'est mentionnée que dans de nombreux brevets et notamment dans

---

([1]) *Jahresberichte*, 1877, p. 445.
([2]) *D. chem. G.*, 50, 1917, p, 422.
([3]) *J. Soc. chim. Russe*, 47, 1915, p. 703, et 54, 1923, p. 611.
([4]) Schneider, Bock et Hausser, *D. chem. G.*, 70, 1937, p. 425.

D. R. P. 558565 (1935). Celui-ci préconise comme catalyseur le sulfate de zinc déposé sur gel de silice qui permettrait d'obtenir 95 % d'acétonitrile dans le condensat. Or, de tous ces brevets ressort l'importance d'un faible degré d'humidité soit du catalyseur ([5]), soit du mélange gazeux ([6]). Nous avons pu, en pareil cas, vérifier directement l'influence favorable de traces d'eau sur la formation de l'acétonitrile. En faisant passer un mélange équimoléculaire d'ammoniac et d'acétylène anhydres à 450° C. sur du sulfate de zinc déposé sur gel de silice, on ne peut déceler d'acétonitrile dans le condensat, alors que, dans les mêmes conditions, mais avec un barbotage préalable de l'acétylène dans l'eau, on obtient 9,1 % de ce nitrile dans le condensat.

Si nous acceptons l'hypothèse de Tschitschibabine, nous pouvons expliquer la formation d'acétonitrile par les transformations

$$CH \equiv CH \rightarrow CH_3 - CHO \rightarrow CH_3 - CH = NH \rightarrow CH_3 - CN.$$

Mailhe ([7]) a d'ailleurs obtenu de l'acétonitrile en faisant passer de l'ammoniac et des vapeurs d'éthanal sur de la thorine maintenue entre 420 et 450° C.

En étudiant systématiquement un certain nombre de catalyseurs, nous avons trouvé que, par passage de l'acétylène et de l'ammoniac sur de la zircone vers 400 à 500° C., en milieu rigoureusement anhydre, on obtenait dans certaines conditions jusqu'à 99 % d'acétonitrile dans le condensat. Le rendement (en grammes de condensat pour 100^g de mélange $C_2H_2 + NH_3$) était de 66 % pour une expérience mettant en œuvre 33^g de catalyseur et d'une durée de 5 heures 1/2. Le principal sous-produit est l'éthane-imine; sa teneur dans le condensat atteint parfois 26 %. Nous avons observé de plus que, si l'on augmente la vitesse du courant gazeux, on arrive à un maximum pour l'acétonitrile auquel correspond un minimum pour l'éthane-imine; mais la somme des pourcentages de ces deux composés demeure approximativement constante. Nous avons caractérisé aussi dans le condensat de petites quantités de bases pyridiques, de pyrrole, de nitrile crotonique et d'éthylène-diamine; la présence de cette dernière n'a pas encore pu être prouvée de façon rigoureusement indiscutable. A partir de 600°, il se forme de l'acide cyanhydrique. Un mémoire détaillé sera publié par l'un de nous dans les *Annales de Chimie*. Il convient de signaler que le catalyseur, préparé par calcination de la zircone hydratée commerciale, est extrêmement actif, peu fragile et facile à régénérer.

En conclusion, l'emploi de la zircone permet de réaliser une préparation particulièrement intéressante de l'acétonitrile. Si l'hypothèse du rôle intermédiaire de l'éthane-imine peut encore être envisagée dans ce cas, il faut admettre qu'en présence de catalyseurs particulièrement actifs cette imine se forme directement à partir de l'acétylène et de l'ammoniac, même en l'absence d'humidité.

([5]) *J. Soc. Chem. Ind.*, **41**, 1922, p. 191-R.

([6]) D. P. R. 558565, 1935.

([7]) *Comptes rendus*, **215**, 1918, p. 166.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline des piquants d'Oursin.* Note [1] de MM. **J. Garrido** et **J. Blanco**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons déterminé la structure cristalline des piquants de l'Oursin *Strongylocentrotus lividus* au moyen de la diffraction des rayons X.

Les piquants, préalablement débarrassés de la substance organique par l'action d'une dissolution de soude, sont broyés, une fois bien nettoyés et secs, en poudre fine et étudiés par la méthode de Debye-Scherrer au moyen du rayonnement K du cuivre. Les diagrammes obtenus sont identiques à ceux de la calcite.

Un seul piquant intact donne par la méthode du cristal tournant un diagramme caractéristique d'un cristal unique (spectres stratifiés). La période de translation le long de l'axe du piquant peut être déterminée, elle est de 8,50 Å, pratiquement la même qui existe dans les cristaux de calcite le long de l'axe ternaire (8,52 Å).

Dans le but d'étudier la disposition des cristallites de calcite dans le piquant, nous avons obtenu un certain nombre de diagrammes par la méthode de Weissenberg en faisant tourner le piquant autour de son axe.

Les diagrammes de Weissenberg des spectres de l'équateur montrent des taches de diffraction bien nettes, mais légèrement étalées (2 ou 3 degrés) dans la direction de la translation du film. Les spectres de ces diagrammes présentent une distribution à symétrie senaire, et leurs positions et intensités sont les mêmes que celles fournies par les plans de la zone (111) de la calcite. Un tel diagramme pourrait être aussi produit par un agrégat de petits cristaux maclés, ayant deux positions tournées l'une par rapport à l'autre 180° autour de l'axe ternaire. On peut déceler l'existence ou l'absence de cette macle par l'analyse au moyen de la méthode de Weissenberg des spectres n'appartenant pas à l'équateur du diagramme de cristal tournant.

L'existence d'une seule orientation de petits cristaux de calcite a pu être démontrée, car les diagrammes de Weissenberg de la première strate de spectres présentent une distribution de ceux-ci à symétrie ternaire.

Par conséquent les cristallites de calcite sont disposés dans le piquant parallèlement entre eux, de sorte que la structure est analogue à celle d'un cristal unique dans lequel les divers blocs cristallins seraient légèrement déviés les uns par rapport aux autres. L'axe ternaire de ce monocristal coïncide avec la direction d'allongement du piquant.

---

[1] Séance du 10 février 1947.

GÉOLOGIE. — *Les dislocations de la série permo-triasique aux environs de Roubion* [*Bordure occidentale du massif du Mercantour* (*Alpes-Maritimes*)]. Note [1] de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Charles Jacob.

L'étude géologique détaillée de la vallée du Vionène, entre Vignols et Saint-Sauveur-sur-Tinée, à l'Est de Roubion, m'a permis de mettre en évidence une structure d'un type particulier. La coupure due à cette rivière, profonde de 600^m au Nord et de plus de 1000^m au Sud, est creusée dans l'épaisse série des terrains qui forment la couverture occidentale du Massif du Mercantour; elle comprend tous les étages, du Permien au Jurassique supérieur.

Le Permien est représenté par une puissante formation de schistes rouge vif, grossiers à la base, fins et réguliers au sommet.

Le Trias comprend les cinq niveaux classiques dans cette région : d'abord deux niveaux siliceux; une épaisse série de conglomérats et de quartzites blancs parfois roses ou verts (**1**), reposant directement sur le Permien et supportant un niveau de schistes rouge violacé (**2**), analogues au Permien, mais de teinte plus claire; puis trois niveaux dolomitiques : des « cargneules inférieures » jaunes (**3**) généralement peu développées, une épaisse série de dolomies et de calcaires sombres (**4**) surmontée par la formation des « cargneules supérieures » dans lesquelles s'intercalent des récurrences peu importantes de dolomies et de grès (**5**). Le passage au Jurassique se fait par un mince niveau de grès jaunes et de schistes noirs (Rhétien ??), supportant les calcaires noirs (Hettangien ?) subordonnés au Lias à Gryphées (Sinémurien). Au-dessus vient la série marneuse, avec niveaux calcaires qui s'étend jusqu'au Jurassique supérieur.

Les rapports de ces divers éléments ont été fortement affectés par l'orogénie alpine : on constate en effet que le Permien et le Trias siliceux qui le surmonte sont plissés en une douzaine de synclinaux très serrés, sensiblement verticaux, orientés NW-SE et séparés par autant d'anticlinaux plus ou moins développés; cet ensemble s'abaisse, rapidement du NE, où il occupe les crêtes (Fraccia de Roure 1804^m) [2], vers le SW, où il disparaît sous les éléments supérieurs, à l'altitude de Roubion (1300^m). Localement, au cœur de certains de ces synclinaux, on trouve des lames écrasées de cargneules jaunes et de dolomies sombres appartenant au Trias dolomitique (SE de Bosset, N de Roubion, SW de Cerise, W de Roure, SE de Saint-Sauveur). Cet ensemble est de plus recoupé par trois décrochements transversaux NE-SW qui ne semblent pas affecter beaucoup les éléments superposés (S du mont Longon, W du mont Sellier, E de Roubion).

Reposant sur cette série par un contact anormal d'allure très régulière, on trouve à nouveau le Trias dolomitique, mais complet et replié sur lui même en grands plis déversés vers l'W jusqu'à l'horizontale (plis en « S » du mont Longon, synclinal, couché de la tête de Falcon); au front de ceux-ci, les cargneules supérieures constituent de larges affleurements dans lesquels ne se distingue plus aucune géométrie (haute vallée du Vionène à l'W de Vignols, région de Villar-les-Bouisses à l'W de Roubion). Sur ces cargneules repose le Jurassique tout à fait tranquille, faiblement incliné vers l'W et complètement étranger aux plissements qu'il surmonte.

---

(1) Séance du 10 février 1946.

(2) *Renseignement topographique des plans directeurs au* 1/20000, *feuilles Saint-Étienne-de-Tinée* 6 et 7, Puget-Théniers 2 et 3.

Cette structure met en évidence :

1° le plissement intense du Permien et du Trias inférieur, contrairement à ce que l'on constate plus à l'Ouest, dans la région du dôme de Barrot ([3]);

2° l'indépendance tectonique complète, déjà notée, du Trias dolomitique entre le Trias inférieur plissé qui le supporte et le Jurassique tranquille qui le surmonte.

Mais il faut admettre ici que la mise en place de ce dispositif s'est faite en deux phases, dont la distinction est du reste peut-être purement logique :

1° plissement harmonique du Permien et du Trias complet mais n'affectant pas la couverture jurassique; la série dolomitique se trouve prise dans les synclinaux; le décollement se produit au niveau des cargneules supérieures;

2° cisaillement de la série dolomitique au niveau des sommets anticlinaux du Trias siliceux, par exagération de l'effort tangentiel; celle-ci glisse en avant sur les cargneules inférieures et ses plis se déversent jusqu'à l'horizontale.

Ces faits peuvent s'expliquer si l'on admet un glissement en bloc de la série jurassique et de tout ce qui lui était superposé : Crétacé et Tertiaire, au total plus de mille mètres, peut-être même redoublé tectoniquement. Celle-ci, en avançant, a plissé, écrasé et entraîné sous elle Trias et Permien.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur l'application du mécanisme de Wilson aux nuages orageux.* Note de M. **Jean Bricard**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous admettons que la formation d'un nuage orageux s'accompagne, dans sa moitié inférieure, de la production d'un nombre élevé de porteurs de charges des deux signes (effets Lenard, Findeisen, Faraday) ([1]) que nous assimilerons à des gros ions, les plus nombreux étant chargés négativement. A la partie supérieure de cette région, le champ est dirigé vers le bas, et sa valeur est plus élevée que celle du champ électrique normal de l'atmosphère.

Soit une goutte d'eau de rayon r soumise à un champ électrique h dirigé vers le bas, tombant dans un milieu comportant à la fois des ions positifs et négatifs. Si sa vitesse de chute est supérieure à celle des ions positifs sous l'action du champ, elle peut acquérir par le mécanisme de Wilson une charge limite qui ne dépassera pas la valeur $Q = -\alpha h r^2$; s'il n'y a que des ions négatifs, d'après M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot ([2]), on trouve que $\alpha = 3$, en supposant la goutte conductrice. Si les concentrations en ions des deux signes sont égales. Whipple et Chalmers ([3]) ont montré que $\alpha = 0{,}515$. Un calcul

([3]) P. Bordet, *Comptes rendus*, **217**, 1943 p. 485.

([1]) J. Coulomb, *La Météorologie*, 3e série, **43**, **44**, **45**, 1943, p. 57.

([2]) *Journ. de Phys.*, 8e série, **3**, 1932, p. 590.

([3]) *Quart. Journ. Roy. Mét. Soc.*, **70**, 1944, p. 103.

facile montre qu'une charge voisine de celle-ci ne peut être captée dans un intervalle de temps raisonnable si la concentration ionique n'est pas très élevée (pour que la moitié de la charge limite soit atteinte en moins d'une demi-heure, dans le second cas par exemple, la concentration en ions de chaque signe doit atteindre 10^6 par centimètre cube).

Dans ces conditions, une goutte de masse m, possédant une charge électrique q, est soumise à l'action de la pesanteur (soit mg), à l'action du champ (soit qh), dirigée en sens contraire de la précédente, et aux forces de viscosité. Soit η le coefficient de viscosité ($\eta = 1,77.10^{-4}$); la goutte tombe par rapport à l'air avec sa vitesse limite de chute v quand il y a équilibre entre ces trois forces, soit

$$6\pi r \eta v = mg - qh. \tag{1}$$

Soit K la mobilité des gros ions présents (admettons $K = 10^{-4}$ cm/sec et par volt/cm); si la charge ainsi acquise par la goutte est responsable du champ qui règne dans le nuage, celui-ci ne pourra pas dépasser la limite H qui sera atteinte quand la vitesse KH des ions positifs sous son action sera égale à la vitesse de chute des gouttes, les deux vitesses étant prises par rapport à l'air. Cette limite supérieure est déterminée par

$$6\pi r \eta \mathrm{KH} = mg - \alpha \mathrm{H}^2 r^2. \tag{2}$$

Les nuages sont constitués par des gouttelettes d'eau dont le rayon moyen est compris (4) entre 4^μ et 10^μ. Supposons qu'il y ait un nombre égal d'ions de chaque signe ($\alpha = 0,515$); pour $r = 4^\mu$, on trouve que H est voisin de 550 V/cm; si $r = 10^\mu$, il atteint 850 V/cm.

Ces valeurs sont plus élevées que celles trouvées par Simpson et Scrase (5) par sondages directs dans les nuages orageux et confirmées par Simpson et Robinson (6), valeurs qui dépassent rarement 100 V/cm; il ne faut pas oublier qu'elles représentent des limites supérieures, et que, pour les calculer, nous nous sommes placé dans le cas le plus défavorable : s'il n'y avait que des ions négatifs ($\alpha = 3$), pour $r = 4^\mu$ on trouverait que H est voisin de 200 V/cm, et qu'il atteint 350 V/cm pour $r = 10^\mu$. D'ailleurs Simpson et Robinson admettent que le champ à l'intérieur des nuages orageux peut avoir, par endroits des valeurs supérieures à celles qu'ils ont enregistrées, et proposent un modèle de nuage type avec une répartition de charges telle que le champ pourrait y atteindre 3000 V/cm. On peut donc en conclure que l'application du mécanisme de Wilson aux gouttelettes nuageuses, invoqué par Coulomb et Loisel (7) pour

---

(4) J. Bricard, *La Météorologie*, 1943, p. 57.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, **161**, 1937, p. 309.

(6) *Proc. Roy. Soc.*, **177**, 1941, p. 281.

(7) *La physique des nuages*, 1939, p. 213.

expliquer l'origine du champ électrique du cumulus, permet aussi d'interpréter celle du champ général qui règne dans les nuages orageux.

Il paraît légitime d'appliquer le même raisonnement à des particules solides. Si nous sommes en présence de grêlons sphériques de 1^{cm} de rayon, et de densité 0,8, nous trouvons que pour $\alpha = 0,515$, le champ dû à la présence de ces grosses particules peut atteindre une valeur voisine de 27000 V/cm, et que, pour $\alpha = 3$, cette valeur est de l'ordre de 10000 V/cm, valeur à partir de laquelle peuvent se produire les décharges lumineuses. On peut donc, avec J. Coulomb ([4]), attribuer au mécanisme de Wilson les accroissements locaux du champ qui produisent les décharges lumineuses, et les rattacher à la présence dans le nuage de particules de dimensions élevées qui se manifestent généralement au cours des précipitations orageuses.

Macky ([5]) a montré que dans un champ de l'ordre de 10000 V/cm, seules pouvaient exister des gouttes de rayon inférieur à $0^{cm},15$. Une application de la relation (2) aux gouttes d'eau ne peut conduire qu'à de très grossières approximations, étant donné les conditions dans lesquelles elles se trouvent. Elle montre cependant que le champ limite dû à la présence de ces gouttes ne peut pas dépasser 10000 V/cm. Étant donné qu'il s'agit d'une valeur limite, et que sa valeur réelle doit être inférieure à celle-ci, on peut penser que la présence des gouttes d'eau liquide au sein des nuages orageux est de moindre importance que celle des particules solides, en ce qui concerne l'origine des décharges lumineuses.

BOTANIQUE. — *Sur la valeur taxonomique des lodicules ou glumellules de l'Orge* (Hordeum sativum Jess). Note ([1]) de M. **Pierre Bergal**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La classification botanique du genre *Hordeum*, basée jusqu'à maintenant sur la compacité de l'épi, excellente pour les types extrêmes, a très peu de valeur pour les types intermédiaires.

Nous avons poursuivi ([2]) l'étude des lodicules sur un matériel important, soit sur plus de 400 variétés, toutes en lignées pédigrées, séparé les variétés en deux groupes très distincts, aussi bien chez les Orges à deux rangs que chez les Orges à six rangs. Ce qui nous a permis, en outre, de mettre en évidence et de confirmer la valeur de la loi de Vavilöf sur les séries homologues.

Avec le lodicule, il n'y a pas d'hésitation; les deux groupes sont bien tranchés; la dimension de l'organe varie du simple au triple, en moyenne

---

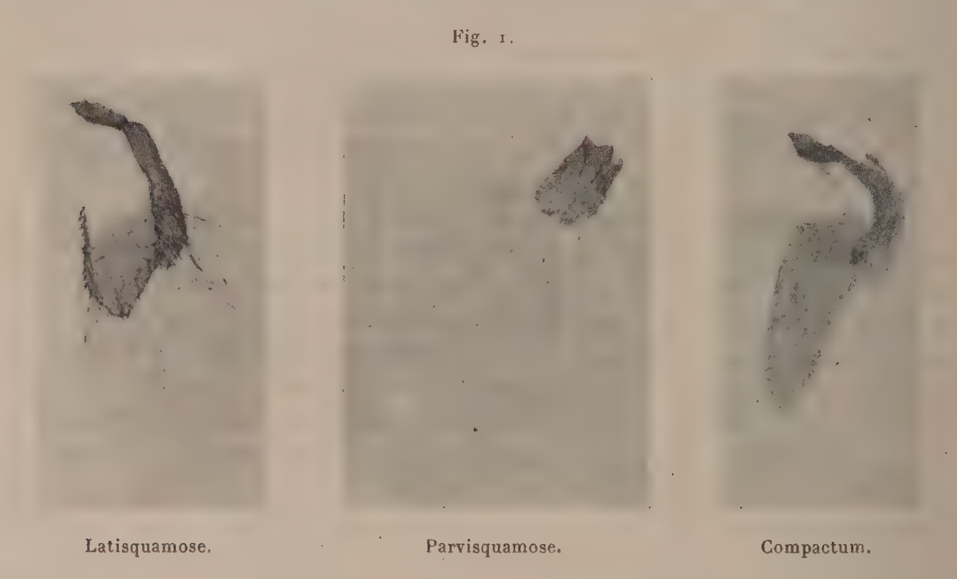
([5]) *Proc. Roy. Soc.*, **118**, 1931, p. 565.

([1]) Séance du 3 février 1947.

([2]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 898.

$0^{mm^2},35$ pour les petits lodicules et $0^{mm^2},75$ pour les grands lodicules jusqu'à plus de 1^{mm^2} pour les très grands. Il n'est d'ailleurs pas besoin de faire des mensurations de surface pour discriminer les deux groupes. Le mode d'insertion, la forme, les dimensions du lodicule, permettent à un bon observateur de séparer facilement, à l'œil, ces deux catégories, qui sont les types (*fig.* 1) : à grands lodicules : *Latisquamose* ; à petits lodicules : *Parvisquamose*.

Fig. 1.



Latisquamose. Parvisquamose. Compactum.

Dans l'ensemble, toutes les variétés du type *latisquamose* sont à épi lâche, celles du type *parvisquamose* à épi compact. Dans la précédente communication ([2]), nous avions précisé que quelques variétés du type *erectum* (compact à petits lodicules) faisaient exception, car ces variétés présentaient de grands lodicules. L'ampleur du matériel étudié nous a montré qu'il existait un grand nombre de variétés de ce type, avec, surtout, une forme tout à fait spéciale de l'organe, ce qui nous permet de dissocier le type *erectum* et d'en séparer un autre groupe bien distinct que nous appellerons : type *compactum* (*fig.* 1).

On retrouve d'ailleurs la même constatation chez le type très compact *zeocrithum*, que nous avons également dissocié pour faire un nouveau groupe : le type *zeocompactum*.

La valeur du lodicule, en tant que caractère taxonomique, se trouve renforcée par d'autres observations importantes du point de vue morphologique. Pour les variétés du type *latisquamose*, le lodicule est séparé par une sorte de nervure plus ou moins épaisse partant du point d'insertion. Pour celles du type *parvisquamose*, au contraire, il y a absence totale de nervure. La coloration permet également de différencier toujours ces deux mêmes groupes, uniforme chez *parvisquamose*, discontinue chez *latisquamose*. Dans ce dernier cas, le lodicule

présente une zone non colorée bien limitée par la nervure, et surtout au voisinage du point d'insertion du lodicule.

Enfin, une observation physiologique importante renforce encore la valeur de ce caractère. Il y a une corrélation étroite entre les deux groupes que nous avons créés et le type de floraison. Toutes les variétés du type *latisquamose* ouvrent leurs glumollules. Toutes celles du type *parvisquamose* sont cléistogames. En fait, il s'agit plus d'un mode de floraison différent que d'un phénomène de cléistogamie pure. Les *latisquamose* ont une floraison parfaitement visible, avec un très grand allongement des filets staminaux et sortie des anthères. Les *parvisquamose*, au contraire, ont une floraison « interne » sans allongement des filets staminaux ni saillie des anthères.

Fig. 2.



Princesse de Svalöf. — Hohenhauer. — Commune à 2 rangs. — Star A C 101. — S. 10 Colmar.

Toutes ces observations sont valables en France pour des milieux et des années différents. La grande diversité de la forme du lodicule, propre à chaque variété, nous a permis de faire une classification basée sur le seul examen du grain (*fig.* 2). Cette classification est en particulier intéressante chez les variétés du type *polystichum*, où toutes les fleurs étant fertiles, il n'est plus possible de se servir des caractères héréditaires très importants observables sur sur les épillets restés stériles chez les variétés du type *distichum*.

MYCOLOGIE. — *Sur les propriétés abiotiques* in vitro *du mycélium végétatif de* Tuber melanosporum. Note [1] de M. **Jean Chaze**, présentée par M. Joseph Magrou.

Les propriétés abiotiques que présente le mycélium de *Tuber melanosporum* envers certaines Bactéries sont mises en évidence par les expériences suivantes. Dans des milieux liquides et stérilisés (solutions de malt, bouillons de carottes, de pommes de terre, etc.), on ensemence :

(1) Séance du 10 février 1947.

1° Des Bactéries du sol, obtenues à partir d'une fine particule de terre prélevée dans un terroir truffier. Le développement bactérien est rapidement très abondant; il se traduit au sein du liquide par un trouble intense, de couleur laiteuse, accompagné ou non de dépôts floconneux ou granuleux, parfois même d'un dégagement gazeux. Ces divers comportements sont l'indice d'une population bactérienne formée d'espèces très diverses.

2° Le mycélium de *Tuber melanosporum* obtenu antérieurement en culture pure ([2]); les filaments résultant de la croissance, qui est rapide, sont au début de couleur blanchâtre pour les hyphes immergées, mais dès qu'ils atteignent la surface libre, ils prennent une teinte noirâtre caractéristique de toute la partie émergée. Toutefois, dans le bouillon de Carottes, le liquide de Raulin, le noircissement peut être plus précoce. Le milieu de culture demeure toujours limpide.

De telles cultures mycéliennes sont infectées par une goutte de la culture bactérienne, et ceci aux divers stades de développement du Champignon. On obtient alors les résultats suivants :

a. Dans les cultures jeunes, de deux à huit jours environ, les Bactéries se développent, donnant un trouble accentué, le mycélium est définitivement arrêté dans sa croissance.

b. Dans les cultures plus âgées, du dixième au vingtième jour suivant le milieu nutritif, à un stade correspondant approximativement à l'apparition des filaments noirs, les Bactéries n'altèrent plus la limpidité du liquide; si une légère opalescence se fait jour au début, elle ne tarde généralement pas à disparaître. Le développement bactérien est donc devenu impossible.

c. Dans les cultures très âgées, de un à sept mois, l'infection bactérienne peut, soit être sans action, soit provoquer un léger trouble permanent, soit enfin, dans quelques très rares cas, donner une prolifération bactérienne intense.

3° Les filtrats des milieux favorables ensemencés avec le mycélium se comportent d'une façon analogue, toutefois le pouvoir abiotique n'est jamais aussi prononcé que dans les essais précédents. L'ensemencement d'un petit fragment mycélien est suivi dès le début de la reprise de sa croissance d'une clarification très nette du milieu.

Un nombre plus restreint d'essais ont porté sur deux Bactéries saprophytes : *B. anthracoides*, *B. mesentericus* (souches de l'Institut Pasteur); les résultats ont été analogues aux précédents. Les cultures transportées de Clermont-Ferrand à Paris et sur lesquelles H. Velu a expérimenté à notre demande, n'ont présenté aucun pouvoir abiotique envers les Bactéries pathogènes de l'Homme et des animaux.

Les propriétés abiotiques du mycélium ne paraissent pas dépasser la bactériostase, car un nouveau repiquage en milieu vierge des liquides infectés et

(2) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 2099.

demeurés limpides, est suivie d'une prolifération bactérienne qui est toujours moins prononcée que dans le cas d'un ensemencement direct. Enfin, les cultures mycéliennes ou leurs filtrats, soumis à l'action de la chaleur (120° pendant vingt minutes) ne présentent plus aucun pouvoir abiotique.

De cette première série d'essais, il résulte que le mycélium de *Tuber melanosporum*, et le filtrat des liquides où il s'est développé, présentent une action abiotique qui a surtout été étudiée envers les Bactéries des sols truffiers. Comme dans des cas similaires, le produit élaboré est très instable; son pouvoir est fonction de nombreux agents : de l'âge de la culture, de son aération, de la nature et de la concentration du milieu nourricier; il est plus prononcé dans les liquides à faible concentration, et c'est dans le bouillon de carottes qu'il paraît être le plus marqué. Les autres liquides utilisés : milieux organiques additionnés de sels minéraux divers, liquide de Raulin pur ou modifié, ne donnent que des résultats nuls ou douteux. Quant au liquide de Coghill, qui assure une élaboration intense de l'abiotique de *Penicillium notatum*, il n'est pas favorable à la croissance de notre champignon.

Bien que ces résultats, qui ont porté sur un millier d'essais, soient encore imprécis, ils n'en présentent pas moins un intérêt certain dans le domaine de la production truffière, et ils vont permettre une orientation nouvelle aux recherches que nous poursuivons dans ce sens depuis 1939. Quant à l'utilisation thérapeutique de cette espèce fongique, il est impossible, sans de nouvelles et longues expérimentations, de se prononcer à son sujet.

Signalons enfin, que le comportement du mycélium truffier est analogue à celui que nous avons mis en évidence avec Sarazin ([3]) pour *Psalliota campestris*, qui inhibe *in vitro* le développement de son parasite *Mycogone perniciosa*, mais dont l'action antibactérienne n'a pas été étudiée. Il y a sans doute là une propriété commune à toutes les espèces fongiques susceptibles de provoquer la dénudation du sol, dénudation qui, dans le cas de la truffe, est de beaucoup la plus importante et la plus durable, puisqu'elle est totale et persiste pendant toute la durée de la productivité des truffières, soit environ pendant vingt ans.

ÉCONOMIE RURALE. — *Premier essai de fabrication de sauce de Soja.* Note de M. **Kuo-Chun Chin** et Mme **Nicole Noel**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La fabrication des sauces à base de Soja fermenté (choyou des japonais, Tchiang-yeou des chinois), constitue une des grandes industries de l'Extrême-Orient.

C'est un condiment liquide dont la consommation annuelle en Chine est considérable. Avant les hostilités le Japon avait 10.634 usines de choyou qui

([3]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10e série, 18, 1936, pp. 1-84.

en fabriquaient 350 millions de litres par an. On l'importe en Amérique, aux Indes et en Europe. En Amérique, on le fabrique déjà; une usine a été créée en 1932, deux autres en 1936. Il est moins connu en France qu'en Angleterre.

De nombreux essais infructueux ont été tentés. Nous avons repris les essais nous-mêmes en 1946. Nous avons fait cuire pendant 4 heures les grains de Soja, préalablement gonflés par une immersion de 24 heures dans l'eau; puis le produit de la cuisson a été mélangé à de la farine de Blé dans les proportions de 5^{kg} de grains secs pour 2^{kg} de farine, pâte qui a été étendue en couches minces avant de la livrer à la moisissure dans une cave.

Après une première évaporation d'une durée de deux semaines, cette pâte donna une masse veloutée d'un bleu verdâtre, épaisse et profonde. Au début de septembre, cette moisissure fut transportée à Toulon (Var) et, mélangée à de l'eau très salée et à saturation, puis exposée au soleil dans des jarres. Au cours des deux mois qui suivirent, les matières azotées se décomposèrent, la masse devint fluide, brunit et acquit l'arôme qui caractérise la sauce de Soja. Après dilution selon les goûts un liquide d'un brun limpide fut obtenu, fortement salé et de saveur agréable; c'est le condiment chinois, employé à l'assaisonnement des aliments, viandes et légumes. Il relève admirablement les sauces en leur communiquant un goût de jus de viande apprécié non seulement des extrême-orientaux, mais des français.

Nous avons examiné le produit obtenu par fermentation au soleil, avant la dilution dans les essais poursuivis à Toulon.

	%.
Eau	55,6
Résidu sec	44,4

Le résidu sec, à son tour, a permis à M[me] Nicole Noel, chef de service au Laboratoire de Chimie des Établissements Vilmorin, d'en faire l'analyse :

	%.
Cendres	33,5
Matières grasses (Kumagawa)	15,2
Azote protéidique	4,6
Protéines (4,6×6,0)	27,6
Sucres réducteurs	néant
Sucres hydrolysables	néant

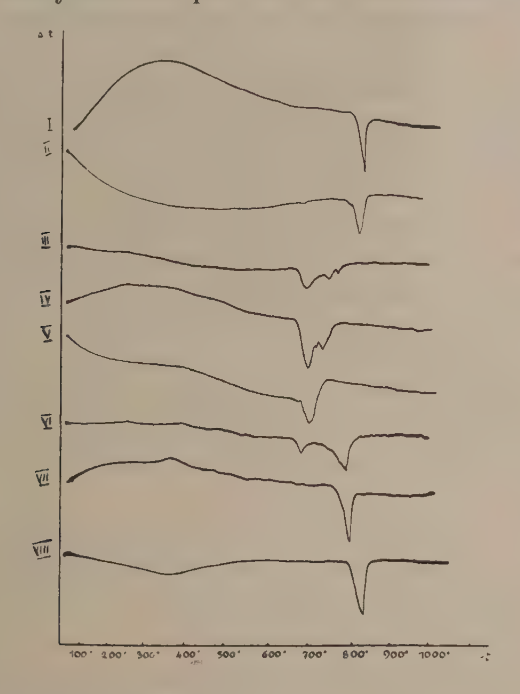
Le premier auteur européen qui a parlé de la fabrication du choyou est Kæmpfer. Puis elle a été étudiée par Stiff (1889), Belohoubeck (1890) et Kellner (1895). Tahara, Kitao, Suzuki, Azo, Mitarai et d'autres auteurs japonais ont étudié en détail la constitution chimique du choyou.

CHIMIE AGRICOLE. — *Observations sur le comportement thermique des mélanges de sels de sodium et de potassium.* Note (1) de Mlle **Simonne Caillère** et M. **Stéphane Hénin.**

Au cours d'un travail ayant pour objet l'étude thermique des constituants des engrais, nous avons été amenés à comparer les diagrammes thermiques obtenus avec certains sels purs et la courbe thermique de leur mélange.

Cet examen fait apparaître une différence sensible entre la température à laquelle se situe la transformation du produit pur et celle du mélange. Nous indiquerons dans cette Note les résultats de l'étude des mélanges de sels de sodium et de potassium.

Les courbes d'analyse thermique du chlorure de sodium (courbe I) et du



chlorure de potassium (courbe VIII) sont caractérisées par une inflexion endothermique se manifestant vers 800°. Cet accident correspond à la fusion du sel, et comme ce phénomène se produit sensiblement à la même température dans les deux cas, on ne peut distinguer ces deux substances d'après leur courbe thermique. Si l'on effectue l'analyse thermique d'un mélange naturel de ces deux sels, on constate que la courbe présente deux crochets, un petit à 660° et un grand vers 700°. Ces deux accidents sont donc nettement au-dessous de la température de fusion des constituants du mélange.

---

(1) Séance du 10 février 1947.

Nous avons alors effectué l'analyse thermique de mélanges artificiels de teneurs variables en ces deux produits. La présence de 2 % de KCl donne une courbe à deux crochets : un petit à 660° et un grand vers 790° (courbe II).

A mesure que la teneur KCl du mélange croît (20 % courbe III, 30 % courbe IV); on voit que le premier crochet augmente, la température à laquelle il apparaît restant constante. Au contraire, le second crochet décroît en même temps que s'abaisse sa température. A partir de 40 % (courbe V), il n'y a plus que le crochet à 660°. Puis lorsque la teneur en KCl s'accroît encore, on voit à nouveau apparaître deux inflexions (90 % courbe VI, 98 % courbe VII); pendant que le crochet à 660° décroît, le second augmente et sa température s'élève à mesure que la teneur en KCl croît.

Ces résultats s'interprètent en se reportant au diagramme d'équilibre des mélanges de KCl et NaCl fondus ([2]). On sait en effet que le mélange à 55 % KCl fond à 660°, ce qui correspond à nos déterminations. Le fait qui nous semble original, c'est que ce mélange se soit constitué par diffusion des ions à l'intérieur des cristaux. Cette interprétation s'impose puisque partant d'un mélange de sels purs, n'ayant pas encore subi la fusion, ceux-ci se comportent comme des cristaux mixtes.

Ce phénomène paraît d'ailleurs très général, car nous avons constaté que des mélanges de sulfate, de nitrate, soit entre eux, soit avec des chlorures, manifestaient également un comportement très différent de celui des corps purs. En particulier, signalons qu'un mélange SO_4K_2, NO_3Na a donné une courbe thermique qui, au lieu de manifester un crochet endothermique vers 400°, présente un phénomène exothermique vers 800°. Ces résultats sont probablement à rapprocher de ceux signalés par Y. Schwob ([3]) au sujet de la décomposition de la dolomie en présence du carbonate de sodium.

PHARMACODYNAMIE. — *Action des amides et en particulier du* N-N-*diéthylacétamide dans la prévention du choc traumatique du Rat.* Note de MM. **Daniel Bovet**, **Robert Jacob**, **René Ducrot** et M[me] **Simone Courvoisier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La notion de choc recouvre des états cliniques d'étiologies très variées et souvent obscures, dont l'existence pose à l'expérimentateur un problème thérapeutique d'une exceptionnelle importance. L'ayant, depuis 1937, abordé par l'étude qui paraissait la plus aisément accessible des chocs histaminiques et anaphylactiques, il nous a paru tentant d'en considérer d'autres aspects encore.

Les hypothèses si précises formulées en premier lieu par Quénu et par Cannon sur l'origine toxique du choc consécutif aux plaies de guerre, de même

---

([2]) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, **6**, fasc. **1**. Paris, 1934, p. 132.

([3]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 47.

que la possibilité d'user de certaines techniques récentes d'une simplicité et d'une précision remarquable, nous ont alors orientés vers l'étude du choc traumatique expérimental.

Nous avons récemment indiqué [1] que le choc traumatique du Rat pouvait être, dans une large mesure, prévenu par l'injection d'un polymère de la polyvinylpyrrolidone d'un poids moléculaire moyen d'environ 30000, dont l'emploi a été préconisé par Hecht et Weese comme substituant du sérum dans le traitement des grandes hémorragies.

Au cours de recherches entreprises en vue d'élucider le mécanisme de cet effet de la polyvinylpyrrolidone nous avons eu la surprise de constater l'activité de plusieurs amides. Le N-N-diéthylacétamide $CH_3.CO.N(C_2H_5)_2$, qui représente un des termes les plus simples de la série, permet aussi de réaliser vis-à-vis des effets du choc traumatique expérimental une protection caractéristique.

C'est à Hildebrand [2] que nous sommes redevables des premières données concernant les propriétés pharmacodynamiques de ce produit qui se montre très peu toxique. L'injection au Lapin est suivie d'une exagération des réflexes, puis de dépression. Chez la Souris, par voie sous-cutanée, $0^g,03$ restent sans effet, $0^g,05$ provoquent de violents phénomènes convulsifs. Dans nos essais la dose léthale par voie intrapéritonéale pour la Souris est voisine de 3 g/kg.

De même que dans nos expériences antérieures nous avons provoqué chez le Rat un choc traumatique par la méthode de Noble et Collip. Le N-N-diéthylacétamide a été administré par voie intrapéritonéale à la dose de 0,2 et 0,5 g/kg d'animal, une heure avant le choc. Sur 40 animaux témoins on observa une seule survie définitive tandis que 13 rats (32 %) survivaient sur les 40 animaux protégés, puis soumis à un choc identique. En réunissant les résultats des différents essais on a trouvé que la durée de la survie qui était en moyenne de 3 heures 24 minutes chez les témoins, atteignait 10 heures 50 minutes pour les Rats traités.

L'activité antitraumatique d'autres dérivés de substitution de l'acétamide a été également examinée. Le N-méthylacétamide et le N-N-diméthylacétamide sont inefficaces, alors que le N-éthylacétamide et le N-isopropylacétamide manifestent des effets caractéristiques quoique moins marqués que ceux du N-N-diéthylacétamide.

Considérant les amides des acides peu élevés, on a reconnu l'action protectrice dans le choc du N-N-diéthylpropionamide et du N-N-diéthyl éthyl-2 butylamide, ainsi que du N-éthyldiacétamide.

On a constaté 8 survies définitives (33 %) sur 24 rats traités par le N-N-diéthylpropionamide, tandis qu'il ne demeurait aucun survivant (0 %)

---

(1) D. Bovet, S. Courvoisier et R. Ducrot, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 70.

(2) *Arch. exp. Path. Pharmakol.*, 54, 1905, p. 125.

dans le groupe des 24 animaux témoins. La durée moyenne de la survie, de 2 heures 10 minutes pour les non protégés est de 11 heures 30 minutes pour les protégés.

L'α-pyrrolidone, qui peut être considérée comme un amide hétérocyclique, la N-éthylpyrrolidone et la N-acétylpyrrolidone manifestent également une certaine action; il paraît possible dès lors d'attribuer à la présence de ce noyau dans la polyvinylpyrrolidone une partie des effets thérapeutiques du polymère.

BIOLOGIE. — *Œstrus sans maturité folliculaire chez la Taupe* (Talpa Europaæ *L.*
Note de M. **René Godet**, présentée par Maurice Caullery.

La Taupe n'a qu'une gestation par an. La période d'activité sexuelle est très courte. Elle débute en mars chez les femelles les plus précoces, et se termine en juin. Extérieurement, cette activité est marquée par l'ouverture de l'orifice vaginal pendant le proœstrus et par la fermeture du vagin aussitôt après la lactation. Pendant toute la période de repos, de juin à mars suivant, le tractus génital reste involué, le vagin n'étant alors indiqué que par une cicatrice souvent auréolée d'une pigmentation périnéale.

Or, nous avons capturé, au début décembre, deux Taupes dont l'orifice vaginal était largement ouvert. L'examen externe, confirmé par un frottis, indiquait un œstrus intense. Une étude sur coupes, des deux sujets, a été faite.

La partie ovigère de l'ovaire (segment externe) possède de nombreux follicules primordiaux, principalement localisés au voisinage de l'épithélium certical. Certains ont subi une dégénérescence hyaline de tous leurs éléments. Les follicules jeunes, pourvus de 2 à 4 couches de cellules granuleuses, mais sans antrum, sont pour la plupart en voie d'atrésie ou au terme de cette évolution. Cette transformation est ici particulièrement caractérisée par une hypertrophie de la thèque interne et une dégénérescence pigmentaire de la granulosa. Il n'y avait *aucun follicule cavitaire* dans l'ensemble des ovaires étudiés. Quelques ilôts de cellules interstitielles sont dispersés dans le stroma cortical.

La partie médullaire de l'ovaire (segment externe) montre un tissu interstitiel bien développé, irrégulièrement éosinophile, à cellules d'allure spongiocytaire, entre lesquelles se répartissent des cordons moins chromophiles bien individualisés.

Les voies génitales sont en état d'œstrus : hypertrophie générale, métaplasie épidermoïde et squames abondants au niveau du vagin.

Le clitoris a subi un virilisme très net, les lames du repli balano-préputial s'étant clivées et fortement kératinisées.

Les glandes annexes, homologues de la prostate et des glandes de Cowper du mâle sont hypertrophiées.

J. Wood (1914) (¹) a décrit une Taupe, capturée en novembre, dont l'orifice vaginal était incomplètement fermé; mais cet auteur n'indique pas l'état des ovaires et du tractus génital interne.

L. Harrison-Mattehws (1935) (²), n'ayant point trouvé d'exemplaire semblable, malgré le nombre élevé de ses captures, pense que l'ouverture observée par J. Wood devait être due à un accident de manipulation ou à une macération *post-mortem*.

Les Taupes que nous avons observées l'ont d'abord été à l'état vivant, et l'étude histologique révèle indiscutablement que la Taupe peut présenter d'une façon exceptionnelle des phénomènes d'œstrus au mois de novembre. L'état des ovaires fait d'ailleurs rejeter l'hypothèse de la possibilité d'une seconde gestation à la fin de l'année.

Nous rapprochons ces faits de ceux décrits par R. Courrier (1922) (³), chez la Pipistrelle, en précisant que, chez la Taupe, l'œstrus est tout à fait exceptionnel à cette époque. On ne saurait d'autre part concevoir de rapprochement sexuel avec le mâle, pour ces individus en rut anormal, puisque les voies génitales et les glandes annexes, chez celui-ci, sont complètement involuées au début de décembre.

Il nous paraît intéressant de noter que, dans les deux cas ci-dessus, l'œstrus s'accompagnait d'un virilisme accentué.

En résumé, deux Taupes capturées au début de décembre, c'est-à-dire à une époque qui correspond à la période normale du repos sexuel, montrent des ovaires dont les follicules sont dépourvus d'antrum. Cependant ces individus sont en état d'œstrus. Il existe, en outre, un virilisme net, marqué par le clivage des lames du replis balano-préputial et l'hypertrophie des glandes annexes.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence du benzopyrène sur la régénération des ébauches de membres chez le têtard de Crapaud accoucheur.* Note de MM. **Maurice Lecamp** et **Michel Delsol**, présentée par M. Maurice Caullery.

A la suite de cancérisation expérimentale par le méthylcholanthrène, Schewtchenko (¹), chez l'Axolotl, a montré que la régénération d'un membre n'était pas influencée par la présence d'une tumeur développée à côté du régénérat. A l'encontre, Tokin (²), par badigeonnage au goudron de l'extré-

(¹) *Proc. Zoo. Soc.*, London, 1914, p. 191-216.
(²) *Proc. Zoo. Soc.*, London, 1935, pp. 1-476.
(³) R. Courrier, *C. R. Soc. Biol.*, 87, 1922, p. 1365.

(¹) *C. R. Acad. Soc. U. R. S. S.*, 31, 1941, p. 507.
(²) *C. R. Acad. Soc. U. R. S. S.*, 29, 1940, p. 519.

mité du membre sectionné, inhibe la régénération. Il s'agit, là, d'actions locales directes. Dans l'expérience que nous exposons ici, nous nous sommes appliqués à agir indirectement, supposant que le tissu de régénération était particulièrement sensible à une substance cancérigène. Nous avons utilisé des Têtards de Crapauds accoucheurs (*Alytes obstetricans*). La régénération a été provoquée par ablation totale d'un des bourgeons des membres postérieurs. Ces bourgeons étaient au stade de boutons légèrement coniques. Différents lots d'individus ont été constitués. Chaque têtard a reçu, dans la cavité générale, une injection de 1/160 de centimètre cube d'huile d'olive contenant un taux de 3.4-benzopyrène précisé plus loin dans le détail. Notre expérience a été scindée en deux parties. Dans la première, la régénération a été provoquée cinq jours avant l'injection; dans la seconde, l'injection a été faite à des temps variables avant la régénération.

Première expérience : 1er lot [3], huile d'olive contenant 8mg de benzopyrène par centimètre cube.

2e lot, 27mg de benzopyrène par centimètre cube.

3e lot, huile d'olive pure.

4e lot, pas d'injection, régénération seule.

5e lot, semblable au lot n° 1, mais sans régénération.

Dans le lot n° 1, nous avons constaté 5 cas de non-régénération et 2 où il ne s'est formé qu'un moignon de membre basal très court, massif, terminé par un appendice, lui aussi, très court et grêle, ne rappelant en rien un segment quelconque normal de membre. Dans le 2e lot, un seul cas de non-régénération a été observé. Pour tous les autres, la régénération a été normale.

Deuxième expérience : 6e lot, 8mg de benzopyrène par centimètre cube, régénération provoquée 15 jours après l'injection.

7e lot, *idem*, régénération 5 semaines après injection.

8e lot, benzopyrène à 27mg par centimètre cube, régénération 15 jours après injection.

9e lot, semblable au 8e, mais régénération 5 semaines après.

10e lot, semblable au 6e, régénération 2 mois après.

11e lot, semblable au 8e, régénération 2 mois après.

12e lot, régénération sans injection.

Pour tous ces lots, nous n'avons constaté aucune influence de la substance injectée; la régénération a été normale dans tous les cas.

En conclusion, le benzopyrène ne s'est pas montré cancérigène sur les bourgeons de membres en régénération; nous ne retiendrons que son action possible, à la concentration de 8mg par centimètre cube, dans une faible proportion (lot n° 1), dans le sens d'un empêchement, ou d'une perturbation de la régénération.

Par ailleurs, nous avons pratiqué l'autopsie de ces têtards métamorphosés et avons examiné les différents organes : foie, intestin, estomac, pancréas, reins,

---

[3] Chaque lot était constitué par 50 individus dans la première expérience et par 20 dans la seconde.

aucun ne portait trace de tumeur. Nous signalerons la présence, dans la cavité générale, en quantité plus ou moins importante, accolées aux différents organes, de formations pseudo-tissulaires d'allure générale spongieuse et d'importance très variable. Elles correspondent à des accumulations de gouttelettes d'huile d'olive non résorbées, entourées par une réaction de cellules de types divers. On y reconnaît surtout des polynucléaires, des lymphocytes, des éléments histiocytaires et des fibroblastes. Cette réaction est propre à l'huile d'olive et non au benzopyrène, comme le montre l'observation des témoins injectés sans benzopyrène.

Indépendamment de la régénération, nous n'avons pas, non plus, noté une influence sur la métamorphose. Celle-ci s'est déroulée dans une période de temps à peu près équivalente chez les animaux traités et chez les témoins.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La parthénogénèse expérimentale chez* Antheræa mylitta *Drury* (Lep. Saturnidæ). Note de M. **Jean Hoock**, présentée par M. Maurice Caullery.

La reproduction parthénogénétique est, dans les conditions naturelles, un phénomène exceptionnel chez les Lépidoptères; à part certains *Psychidæ* et *Orgyia*, où elle est de règle, à peu près tous les Lépidoptères ne se reproduisent que par fécondation amphisexuelle normale. Cependant c'est sur les Lépidoptères que la parthénogénèse fut découverte pour la première fois (Gœdart, en 1667, sur *Orgyia gonostigma*). Chez les Lépidoptères, ce phénomène a été étudié surtout chez le Ver à soie.

A part quelques rares exceptions, à peu près tous les cas de parthénogénèse naturelle observés sur le Ver à soie n'étaient que des cas de parthénogénèse incomplète, le développement de l'œuf s'arrêtant bientôt, et ne donnant jamais de chenille, à plus forte raison de papillon. On avait bien réussi à augmenter expérimentalement la fréquence de ces cas de parthénogénèse abortive (Boursier, Kellogg, Tichomiroff, Quajat, Conte et Levrat, Bataillon, etc.), mais ce n'est que plus récemment que l'on a su provoquer artificiellement le développement parthénogénétique complet (Sato depuis 1926, Koltzoff en 1932 et Astaurov à partir de 1936).

Reprenant les plus récentes techniques d'Astaurov, mais sur un matériel notablement différent, j'ai obtenu des cas de parthénogénèse expérimentale. Le matériel utilisé est l'*Antheræa mylitta*, gros Lépidoptère séricigène de l'Inde.

La technique d'Astaurov m'a été communiquée par le professeur Grassé, qui l'avait recueillie auprès d'Astaurov lui-même. J'ai, après de nombreux tâtonnements, profondément modifié cette technique pour l'appliquer efficacement à l'*A. mylitta*.

Comme dans les expériences d'Astaurov, le traitement de parthénogénèse provoque une diapause embryonnaire, que l'espèce ne présente pas au cours de

sa reproduction amphisexuelle normale. Cette diapause, chez l'*A. mylitta*, commence à se faire sentir au moment de la formation de l'embryon, sans empêcher, dans un certain nombre de cas, la formation complète de la chenille, mais toutes les chenilles obtenues jusqu'ici de cette manière sont mortes deux jours environ avant la date présumée de leur éclosion. Un traitement de rupture de diapause est alors nécessaire, si l'on veut obtenir l'éclosion des chenilles. Ce traitement est assez délicat à appliquer; en effet, il est inefficace s'il est effectué trop tôt ou trop tard au cours du développement embryonnaire; or, les œufs d'*A. mylitta* ne présentent pas la précieuse particularité des œufs de Ver à soie de changer de couleur au moment de la formation du blastoderme, moment où le traitement de rupture de diapause semble être le plus efficace. Cependant ces résultats seront à vérifier par des expériences plus nombreuses; en effet, on peut espérer pouvoir obtenir avec ce matériel des éclosions sans traitement de rupture de diapause, puisque l'on peut obtenir ainsi des chenilles complètement formées, fait qui ne semble pas se produire chez le Ver à soie.

La technique de parthénogénèse employée est double : elle comprend essentiellement un traitement déclenchant la parthénogénèse et, comme il vient de l'être dit ci-dessus, un traitement de rupture de diapause.

Le traitement de parthénogénèse proprement dit consiste à prélever les œufs dans l'abdomen d'une femelle sur le point de pondre, à les débarrasser de leurs gaines ovariques et à les plonger pendant 6 minutes dans du liquide de Ringer à 46°. Les œufs sont ensuite lavés, séchés, puis exposés à une température de 20° et à une humidité moyenne, jusqu'au moment où ils subiront le traitement de rupture de diapause. Les limites de durée d'application entre lesquelles ce premier traitement est efficace sont assez larges; en effet, j'ai observé des débuts de développement parthénogénétique pour des temps de traitement s'échelonnant entre une et vingt-deux minutes, mais, en dehors d'un temps optimum assez précis, ce traitement semble aboutir rapidement à un arrêt total du développement, puis à la mort de l'embryon.

Le second traitement (rupture de diapause) est le suivant : le huitième jour après le traitement de parthénogénèse, les œufs sont plongés, pendant 4 minutes, dans de l'acide chlorhydrique ordinaire à 22° Baumé (D 1,19), dilué au quart et à 30° C. Les œufs sont ensuite lavés à fond, séchés, puis placés dans les mêmes conditions qu'après le premier traitement; l'éclosion a lieu 5 ou 6 jours après.

Ces techniques subiront sans doute quelques modifications lorsque j'aurai suffisamment de matériel pour pouvoir établir des pourcentages.

Sur 50 œufs d'*A. mylitta* ayant subi ces traitements, les 13, puis 21 juillet 1946, j'ai obtenu quatre éclosions le 26 juillet. Les œufs non éclos présentaient, dans la proportion de 50 %, des débuts de développement parthénogénétique allant, dans une dizaine de cas, jusqu'à la formation complète de la chenille. J'ai pu élever jusqu'à la quatrième mue une des quatre chenilles

écloses spontanément; cette chenille est morte le 7 septembre, au moment où elle allait effectuer la cinquième et dernière mue.

L'étude cytologique de ces chenilles est en cours, ainsi que celle des chenilles non écloses, obtenues sans traitement de rupture de diapause.

Aucun cas de parthénogénèse n'a été observé sur un lot témoin comprenant plus de 3000 œufs non fécondés. Jusqu'ici les expériences ont été effectuées, avec des fortunes diverses, sur environ 1500 œufs; mais seulement 50 œufs ont subi le traitement exposé ci-dessus, qui s'est montré de beaucoup le plus efficace.

SÉROLOGIE. — *De la pseudocholinesterase du sérum humain et de sa sensibilité à l'action de la vitamine* H′ *et des antivitamines* H′. Note de MM. **Marcel Páget** et **Gérard Dhellemmes**, présentée par M. Léon Binet.

Le dosage de la pseudocholinesterase sérique par les techniques alcalimétriques de Stedman et White (¹) et de Hall et Lucas (²), est aujourd'hui classique. Caractérisées par un titrage *continu* à pH constant de l'acide acétique au fur et à mesure de sa libération, ces techniques mettent en œuvre des quantités différentes de substrat et d'enzyme : 1^{cm^3} de sérum + 250^{mg} d'acétylcholine + 100^{cm^3} d'eau, le tout à 30°, pour la première; $1/2^{cm^3}$ de sérum + 20^{mg} d'acétylcholine + 10^{cm^3} d'eau, le tout à 37°,5, pour la seconde. D. Vincent (³) y a substitué un titrage *discontinu* dans laquelle le pH est ramené à l'optimum 8 par addition de soude, toutes les 5 minutes pendant 20 minutes, les volumes de sérum et d'eau employés étant respectivement de 1^{cm^3} et 50^{cm^3}; la quantité de substrat, 20^{mg}.

Nous avons étudié la cinétique de la réaction en fonction de la concentration acétylcholinique, la température étant maintenue à 38°, les volumes de sérum et d'eau de 1/2 et 10^{cm^3} et le titrage discontinu selon Vincent. La moyenne de nos résultats que traduisent les chiffres ci-dessous montre une vitesse croissante entre 5 et 100^{mg} avec une accélération très accusée entre 5 et 25^{mg} :

Poids de substrat en milligrammes :													
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	100
Activité cholinestérasique en centimètres cubes de NaOH N/100 :													
2,2	2,6	2,77	2,83	3	3,08	3,09	3,15	3,15	3,22	3,28	3,28	3,25	3,37

Nous avons donc adopté pour nos recherches ultérieures la dose de 25^{mg}, qui a l'avantage d'être économique et très voisine de l'optimum d'action. Déterminée en fonction de ces données, l'activité cholinestérasique du sérum humain normal oscille entre 2,5 et 3,5.

(¹) *Biochem. Journ.*, **27**, 1933, p. 1056.
(²) *Journ. f. pharm. exp. ther.*, **59**, 1937, p. 34.
(³) *C. R. Soc. Biol.*, **136**, 1941, p. 821.

De l'influence inhibitrice de la vitamine H′ *et de quelques antivitamines* H′. — Les solutions d'effecteurs étaient préalablement ramenées à pH 8.

Nous rapportons dans le tableau ci-dessous les résultats de nos essais; les effecteurs sont classés dans l'ordre de leur activité décroissante; $p(C)$ désigne $-\text{Log}(C)$, C étant la concentration moléculaire du substrat; In, le pourcentage d'inhibition. Le premier $p(C)$ noté correspond à la concentration minimum entraînant une inhibition dépassant la marge des erreurs expérimentales.

p-sulfamidopyridine $p(C)$.....	3,227	2,829	2,528	2,351	2,25	
In......................	11	25	34,4	37,5	47	
p-sulfamidothiazole $p(C)$.....	3,309	3,008	2,832	2,707	2,309	2,029
In......................	7	14,2	18	21	40	53
Acide sulfanilique $p(C)$.......	2,245	1,847	2,546	1,369	1,264	
In......................	10,35	18,75	25	31,24	32,80	
p-phénylsulfamide $p(C)$......	2,238	1,841	1,539	1,361	1,260	
In......................	6,2	14	19,7	25	29,7	
p-sulfaméthyldiazine $p(C)$....		2,023	1,847		1,744	
In......................		7	10,4		14,6	
p-sulfadiazine $p(C)$..........	2		1,823		1,720	
In......................	6,2		9,9		13,9	
p-sulfamidothiourée $p(C)$.....	1,307	1,006		0,829	0,728	
In......................	7,5	10		15	17,5	
Vitamine H′ $p(C)$............	0,903		0,726		0,624	
In......................	11,1		15		15	

Nous ne retrouvons donc pas entre le P. A. B. et les sulfamides l'antagonisme observé par Kuhn dans ses expériences classiques sur la croissance du streptobacterium plantarum. Par contre, la sulfamidopyridine et le sulfamidothiazol qui y étaient les inhibiteurs les plus puissants sont aussi les anticholinestérasiques les plus marqués. Faut-il imputer cette particularité à une action spécifique des isostères : thiazol et pyridine; la pyridine à $p(C)$ 1,19 a un In voisin de 13 : cet In atteint 65 pour $p(C)$ égal à 0,619; or à cette dernière concentration l'amide nicotique a un In à 25 et l'acide nicotique un In inférieur à 6.

Si l'on étudie, d'autre part, l'effet inhibiteur d'un mélange para-amino phényl-sulfamide + pyridine, on observe une inhibition qui est sensiblement la somme des effets de chacun des effecteurs du mélange, mais toujours inférieure à celle obtenue avec la sulfapyridine au $p(C)$ correspondant. Ce serait donc l'ensemble de la molécule avec sa forme et ses dimensions qui paraît compter ici du point de vue physiologique plutôt que la nature des atomes ou des cycles constitutifs.

Le pouvoir inhibiteur de la thiourée sensible seulement à partir de $p(C)$ 0,88 et n'atteignant que 15 % à $p(C)$ 0,6; celui de l'aniline, décelable à partir de $p(C)$ 1,60, mais dépassant 90 % à $p(C)$ 0,62, ne contredisent pas ce point de vue.

IMMUNOLOGIE. — *Réalisation* in vitro *de l'adaptation spécifique d'un protéide quelconque à un antigène organique de faible poids moléculaire.* Note [1] de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Il est possible d'adapter un nombre restreint des groupes dissociés d'un protéide *quelconque* à un nombre limité des groupes d'un antigène *quelconque*, transformant le protéide initial en une sorte de contre-antigène imparfait [2] où le nombre des points de liaison polaire ne serait pas total, mais néanmoins suffisant pour entraîner la combinaison spécifique du protéide avec l'antigène. Pour cela, le protéide est dénaturé ou déformé sous l'action d'une contrainte extérieure en présence de l'antigène, ce qui oriente spécifiquement la dénaturation en faveur de l'antigène.

L'expérimentation avec des antigènes de faible poids moléculaire et l'emploi de l'épreuve de viscosité [3] permettent d'apprécier exactement le pouvoir de combinaison du protéide ainsi traité et le degré de spécificité de la réaction. Voici, à titre d'exemple, l'adaptation spécifique de l'ovalbumine au raffinose. On dissout 92^{mg} de raffinose dans 90^{cm^3} d'ovalbumine à 2 % dans ClNa 7 ‰ à pH 8,5; le mélange est soumis aux ultrasons [4] pendant 1 heure. La température s'élève de 15° au début de l'opération jusqu'à 30-35° à la fin. La solution, ramenée à pH 3, est dialysée pendant 4 jours à basse température, sur un milieu acide fréquemment renouvelé [ClH(N/5000) + ClNa 7 ‰]. Ces conditions mettent hors de cause les groupes dissociés du côté alcalin du point iso-électrique et responsables de la combinaison polaire avec le raffinose qui est éliminé par la dialyse. Finalement, on ramène la solution à pH 7,2 et l'on pratique l'épreuve de viscosité, d'une part, avec le raffinose et, d'autre part, avec des molécules quelconques (arginine, phloridzine). La courbe 2 montre : 1° que la solution manifeste une augmentation de viscosité en présence du raffinose; 2° que cette augmentation est spécifique au raffinose; 3° qu'elle est localisée dans un domaine étroit des concentrations respectives (zone d'équivalence).

---

(1) Séance du 10 février 1947.

(2) Le contre-antigène a été défini comme une molécule protéique, identique à la molécule initiale (considérée ici comme antigène), mais dont le signe de chaque charge électrique a été inversé par un artifice quelconque respectant l'architecture de la molécule; ces deux molécules, de même structure mais de charges inverses, deviennent ainsi susceptibles de s'accoler aussi exactement qu'un objet et son image dans un miroir, si bien que le contre-antigène constitue un agent spécifique pour la floculation de son antigène (J. Loiseleur, *C. R. Soc. Biol.*, **129**, 1938, pp. 172 et 250).

(3) J. Loiseleur, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 159-461 et 978.

(4) Épaisseur du quartz $3^{mm},65$, tension 2300 V, intensité du courant de haute fréquence 1 A. L'appareil, refroidi par une circulation d'eau, est décrit dans les *Ann. de l'Institut Pasteur*, **71**, 1945, p. 375.

L'expérience, répétée en traitant le même volume d'ovalbumine par des antigènes les plus divers ($34^{mg},5$ de nitrate d'arginine, $72^{mg},3$ de phloridzine), donne chaque fois une réponse spécifique (courbes 3 et 4).

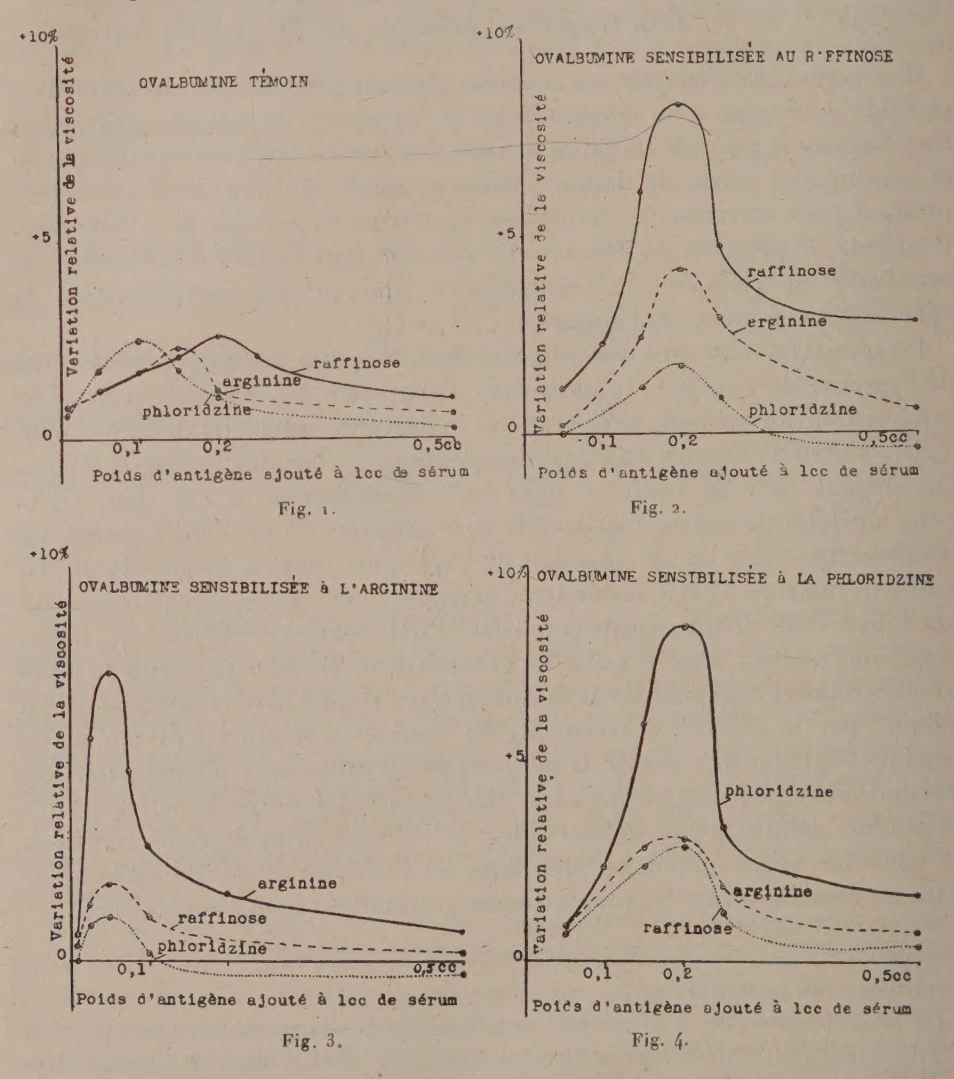


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

En résumé, la dénaturation d'un protéide par les ultra-sons peut être orientée par la présence d'un antigène organique de faible poids moléculaire, en entraînant l'adaptation spécifique du protéide à l'antigène.

La séance est levée à $16^h\,10^m$.

L. B.

ERRATA.

(Séance du 23 décembre 1946.)

Note de MM. *Joseph Janin* et *Albert Crozet*, Excitation du spectre de l'azote par passage de l'effluve électrique à travers le gaz ammoniac :

Page 1115, 10e ligne en remontant, *au lieu de* $\lambda = 2986{,}5$, *lire* $\lambda = 2980{,}5$.

Note de M. *Jean-Paul Voge*, Sur deux schémas d'amplificateurs électroniques pour très hautes fréquences à onde progressive :

Page 1118, formule (7), *au lieu de* $\frac{K^2}{\gamma^2}$, *lire* $\frac{\omega^2}{c^2\gamma^2}$.

Page 1119, formule (9), *au lieu de* γ_a, *lire* γ_0.

Remplacer la dernière formule par la suivante :

$$\gamma_a \frac{2\pi v_0}{\omega} = \pi\left(\frac{\varepsilon_0 v_0}{2Z_c}\right)^{\frac{1}{2}} KZ_0 = \pi\left(\frac{\varepsilon_0 e \rho_0 \pi R^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} KZ_0 \quad \text{Népers.}$$

Dernière ligne, *supprimer* le mot quatrième.

(Séance du 6 janvier 1947.)

Note de M. *Paul Fallot* et Mlle *Anne Faure-Muret*, Rapports du Nummulitique avec son substratum dans la région de St-Étienne-de-Tinée (A.-M.).

Page 57, lignes 1 et 2, *au lieu de* plus voisins de ceux du Pelvoux, *lire* plus voisins de ceux de l'Argentera que de ceux du Pelvoux.

(Séance du 20 janvier 1947.)

Note de M. *Georges Boulanger*, Un mode de représentation schématique de la structure des abaques à plans mobiles superposés.

Page 182, remplacer la première figure par la suivante :



Note de M. *Richard Wallauschek*, Sur un amplificateur électronique à onde guidée dans un milieu de constante diélectrique élevée.

Page 193, formules (8) et (9), *au lieu de* $\alpha'_{1,2}$ et α'_3, *lire* $j\alpha'_{1,2}$ et $j\alpha'_3$ et, d'autre part,

$$\sqrt{B} = \sqrt[3]{\frac{1501}{v_0 \varepsilon_0 \omega}} K.$$

(Séance du 3 février 1947.)

Note de M. *Roger Buvat*, Observation vitale, prolongée pendant quatorze jours, de l'action de l'eau sur les chondriosomes d'une même cellule.

Page 360, 4e et 9e lignes, *au lieu de* leucoblastes, *lire* leucoplastes.

Note de M. *Conrad Kilian*, Du Précambrien d'Afrique :

Page 352, 9e ligne, *au lieu de* sont à placer, probablement, au plus bas du Cambrien, *lire* sont à placer, probablement, au plus bas, au bas du Cambrien.